



**Pedro Afonso
de Castro**

**Pares Cerâmicos Homólogos Alumina/Alumina para
Anéis de Empanque**



**Pedro Afonso
de Castro**

**Pares Cerâmicos Homólogos Alumina/Alumina para
Anéis de Empanque**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro da Universidade de Aveiro, e do Dr. João Miguel Maia Carrapichano, Professor Adjunto Equiparado do Instituto Superior de Engenharia de Coimbra.

o júri

presidente

Prof. Dr. Joaquim Manuel Vieira
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. José Manuel Ramos Gomes
professor associado da Escola de Engenharia da Universidade do Minho

Prof. Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva
professor associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Neste trabalho agradeço:

Aos meus orientadores, Dr. Rui Ramos Ferreira e Silva e ao Dr. João Miguel Maia Carrapichano.

Ao Engenheiro Marcelo Tomé, pela inestimável ajuda na realização dos ensaios tribológicos.

À Empresa Durit, S.A., pela rectificação e polimento dos protótipos de vedantes dinâmicos.

A todos os colegas de laboratório do DECV da Universidade de Aveiro.

À minha família e aos amigos, em especial aos mais especiais: os meus pais e a Paula.

palavras-chave Alumina, Anéis de Empanque, Tribologia

resumo

O propósito do presente trabalho é a produção, caracterização mecânica, microestrutural e avaliação do comportamento tribológico de pares homólogos de anéis vedantes (empanques) de alumina (Al_2O_3). Os anéis de empanque têm por função garantir a vedação em veios rotativos de equipamentos nos quais circulam fluidos. Dadas as solicitações tribológicas extremas a que os materiais constituintes dos anéis são sujeitos, por vezes em ambientes altamente corrosivos, a alumina apresenta-se como uma excelente alternativa aos materiais tradicionalmente usados na produção destes vedantes (metal duro, carbono grafitizado, ligas ferrosas, etc.) devido à combinação das suas propriedades mecânicas e inércia química.

Foram sinterizados três lotes de alumina a diferentes velocidades de aquecimento do forno, mantendo constantes as restantes condições de processamento. O aumento do valor deste parâmetro traduziu-se num incremento da taxa de densificação, resultando a densidade relativa de $\rho=97,2\%$ para a velocidade de aquecimento mais elevada ($V_{\text{aq}}=20^\circ\text{C}/\text{min}$). Este lote apresenta valores de dureza e tenacidade à fractura de $H_V=15,4\text{GPa}$ e $K_{Ic}=3,7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ respectivamente, resistência à flexão $\sigma_F=279\text{MPa}$ e módulo de elasticidade $E=322\text{GPa}$.

Os ensaios tribológicos anel/anéis realizaram-se com diferentes velocidades de rotação (w), no intervalo 500 a 2000rpm, pressão de fluido (P_L , água destilada) entre 0,5 e 2bar, sob carga normal (N_t) variando até ao valor necessário para a vedação plena. Os vedantes de alumina apresentaram valores de coeficiente de atrito extremamente reduzidos ($<0,05$), impossibilitando mesmo em alguns casos a sua determinação por se localizarem abaixo do limite de sensibilidade da máquina. Para $w=2000\text{rpm}$ e $P_L=2\text{bar}$ conseguiu-se a estanquidade total em dois dos três lotes ensaiados, com cargas totais de $N_t=0,438\text{kN}$ (lote menos denso) e $N_t=0,420\text{kN}$ (lote com maior densidade), obtendo-se para o produto PV , onde P representa a pressão efectiva e V a velocidade linear, $PV=1,523\text{MPa}\cdot\text{m/s}$ e $PV=1,324\text{MPa}\cdot\text{m/s}$ respectivamente. No primeiro caso determinou-se ainda o limite máximo de funcionamento em vedação plena, registando-se para $N_t=0,900\text{kN}$ o valor de $PV=4,200\text{MPa}\cdot\text{m/s}$. A análise posterior dos anéis revelou superfícies polidas por acção do movimento relativo entre os anéis, com rugosidade inferior à medida previamente à realização dos testes, sem delaminação ou fractura, não evidenciando qualquer tipo de destruição. Foi ainda testado o comportamento tribológico com azeite, meio potencialmente mais agressivo, corroborando a capacidade de funcionamento deste sistema vedante. Estes resultados, aliados a outras propriedades intrínsecas da alumina (resistência à corrosão, inércia química, baixa densidade quando comparada com a dos materiais tradicionais usados na produção de vedantes) criam a expectativa de a alumina poder funcionar como

keywords

Alumina, Mechanical Seals, Tribology

abstract

The purpose of the present work is the production, microstructural and mechanical characterization, and evaluation of the tribological behaviour of self-mated pairs of alumina mechanical seals. These components are used to ensure sealing in rotating shafts in equipments where a fluid is flowing. Due to the drastic tribological solicitations that seal rings are usually exposed to, sometimes in highly corrosive environments, alumina is a potential alternative to the commonly used materials (hardmetal, graphitized carbon, non-ferrous alloys, etc.) due to the good combination of mechanical properties and chemical inertness.

Three grades of alumina were sintered using different heating rates, keeping constant the remaining processing conditions. The increase of this parameter lead to a higher densification rate, the highest density ($\rho=97,2\%$) being achieved when using the highest heating rate ($V_{aq}=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$). The main mechanical properties were the following: $H_V=15,4\text{GPa}$, $K_{Ic}=3,7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma_F=279\text{MPa}$ and $E=322\text{GPa}$.

Ring-on-ring tribological tests were conducted using different rotational speeds (w) from 500 to 2000rpm, fluid pressure (P_L , distilled water) between 0,5 and 2bar, under a normal load (N_t) varying until the complete sealing. The tests showed that the alumina mechanical seals could guarantee full sealing conditions, with extremely low values of friction coefficient (<0.05), sometimes turning impossible the recording of the results, as they were below the equipment sensitivity. Using $w=2000\text{rpm}$ and $P_L=2\text{bar}$, full sealing was achieved in two of the three grades of the tested seals, under applied loads of $N_t=0.438\text{kN}$ (grade with the lowest density) and $N_t=0.420\text{kN}$ (grade with the highest density). PV (being P the effective pressure and V the linear speed) lower limiting conditions were $PV=1.523\text{MPa}\cdot\text{m}/\text{s}$ and $PV=1.324\text{MPa}\cdot\text{m}/\text{s}$, respectively. For the first of the previous mentioned grades, the upper limit was also determined, being $PV=4.200\text{MPa}\cdot\text{m}/\text{s}$ with $N_t=0.900\text{kN}$. The surface analysis of the tested seals showed a well polished surface, due to the relative motion between the rings, with a lower roughness when compared to the nominal finishing. No delamination, fracture or any kind of destruction were observed. The tribological behaviour of the alumina rings was also characterized using olive oil, potentially more aggressive fluid, corroborating the adequateness of the present system. These results, combined to some of the intrinsic properties of alumina (corrosion resistance, chemical inertness, low density when compared with that of the most traditionally materials used in seals production) create the expectation that alumina could be a feasible alternative to the most widely used materials used in this kind of application.

Índice

ÍNDICE.....	1
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABELAS.....	6
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	7
1. FUNDAMENTOS BIBLIOGRÁFICOS	8
1.1. Estrutura da Alumina	8
1.2. Propriedades e Características da Alumina	10
1.3. Obtenção de Corpos de Alumina	14
1.3.1. Obtenção de Pós de Alumina	14
1.3.2. Sinterização	15
1.4. Comportamento Tribológico da Alumina	23
1.4.1 Regimes de Desgaste.....	23
1.4.2 Influência dos Parâmetros Operacionais	24
1.4.3 Lubrificação	28
1.4.4 Mecanismos de Desgaste.....	30
1.4.5 Partículas de Desgaste e Tribofilmes	33
1.4.6 Transição de Regime.....	34
1.4.7 Influência do Meio Envolvente e Formação de Filmes de Hidróxido de Al	35
1.4.8 Tamanho de Grão, Fronteiras de Grão, Segundas Fases e Porosidade	38
2. MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	43
2.1 Preparação das Amostras	43
2.1.1 Preparação das Matérias-Primas Cerâmicas	43
2.1.2 Densificação	44
2.1.3 Acabamento Superficial	46
2.2 Caracterização Mecânica	47
2.2.1 Módulo de Young.....	47
2.2.2 Resistência à Flexão.....	48
2.2.3 Dureza e Tenacidade.....	49
2.2.4 Topografia Superficial	50

2.3 Caracterização Química e Microestrutural	51
2.3.1 Densidade.....	51
2.3.2 Microestrutura.....	52
2.4 Caracterização Tribológica.....	53
2.4.1 Acabamento Superficial	53
2.4.2 Equipamento e Procedimentos.....	53
3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.....	59
3.1 Densidades, Propriedades Mecânicas, Topografia Superficial e Microestrutura.....	59
3.2 Características dos Provetes para Ensaios Tribológicos	61
3.3 Comportamento Tribológico – Ensaio Anel sobre anel	62
3.3.1 Ensaio Anel sobre anel – Água como fluido de trabalho.....	62
3.3.2 Ensaio Anel sobre anel – Azeite como fluido de trabalho	74
4. CONCLUSÕES	80
BIBLIOGRAFIA.....	82

Lista de Símbolos e Abreviaturas

Símbolos:

a – Metade do comprimento de diagonais de indentação
b_e – Constante de dependência exponencial
C – Capacidade calorífica
c – Meio comprimento entre extremidades de duas fendas colineares
D – Coeficiente de difusão
d – Diâmetro ou densidade calculada
d_{di} – Média dos comprimentos de duas diagonais de indentação
d_t – Densidade teórica
E – Módulo de Young
E_o – Módulo de Young do material totalmente denso
F_a – Força de atrito
F_i – Força de indentação
G – Energia livre de Gibbs ou tamanho médio de grão
H – Dureza
H_v – Dureza de Vickers
K – Condutividade térmica
K_d – Coeficiente de desgaste
K̇ – Coeficiente adimensional de desgaste
K_p – Porosidade experimental
K_{ic} – Tenacidade à fractura
K_y – Declive de Hall-Petch
I – Momento de inércia
L – Distância de deslizamento ou comprimento
L₁ – Distância entre os dois apoios de um provete
L₂ – Distância entre os dois pontos de aplicação das cargas de um provete
M – Momento flector
m_{ar} – Massa da amostra em seco
M_b – Mobilidade da fronteira de grão
m_{et} – Massa de líquido deslocada
N – Carga normal
N_{ef} – Carga normal efectiva
N_t – Carga normal total de trabalho real
P – Pressão ou porosidade
P_{ef} – Pressão efectiva
P_F – Ponto de fusão
P_L – Pressão do fluido
P_P – Pressão no interior de um poro
r – Raio
R_A – Rugosidade média
R_{max} – Rugosidade máxima
R_Z – Altura a 10 pontos
SD – Desvio Padrão
T – Temperatura

T_1 – Espessura de um provete
 T_{sint} – Temperatura de sinterização
 t_{Sint} – Tempo de sinterização
 V – Velocidade ou velocidade de deslizamento
 V_{aq} – Velocidade de aquecimento
 V_d – Volume de desgaste
 W – Largura da secção rectangular de um provete
 w – Velocidade de rotação
 w_S – quantidade de desgaste específico
 D_S^d – Coeficiente de difusão em superfície em amostras dopadas
 D_S^{nd} – Coeficiente de difusão em superfície em amostras não dopadas
 γ – Energia superficial
 γ_o – Energia de superfície por unidade de área
 $y_{c/a}$ – Função polinomial de $\log(c/a)$
 ΔA – Variação de área
 ΔG – Variação da energia livre de Gibbs
 α – Coeficiente de expansão térmica linear
 Φ_{ext} – Diâmetro exterior
 Φ_{int} – Diâmetro interior
 $\phi_{H\sigma}$ – Razão entre a dureza e a tensão de cedência
 μ – Coeficiente de atrito
 ρ – Densidade relativa
 ρ_D – Taxa de densificação
 σ_F – Resistência à flexão
 σ_0 – Tensão de fricção
 σ_y – Tensão de cedência

Abreviaturas:

IEP – Ponto isoeléctrico
 ROR – Anel sobre anel
 SEM – Microscopia electrónica de varrimento
 ZP – Potencial zeta

Índice de Figuras

FIG. 1: Estrutura cristalina do corindo (α -Al ₂ O ₃).....	10
FIG. 2: T em função de a) α e b) K.....	11
FIG. 3: Mecanismos de Lubrificação	29
FIG. 4: W e μ Vs pH a) e ZP Vs pH, para Al ₂ O ₃ com e sem Dolapix b)	37
FIG. 5: W como função de G a) e de G ^{-1/2} b).....	39
FIG. 6: Moldes para prensagem de anéis a) e b) e discos c). Prensagem de um anel d).....	45
FIG. 7 Tribômetro Universal Plint, a) recipiente para realização de ensaios com fluidos pressurizados b)	54
FIG. 8: Vedante mecânico dinâmico.....	55
FIG. 9: Esquema de um par empanque vedante em teste ROR.....	56
FIG. 10: Fotomicrografias SEM a várias ampliações da microestrutura da alumina, lote C.....	61
FIG. 11: Coeficiente de atrito em função da distância. Lote A.....	70
FIG. 12: Coeficiente de atrito em função da distância. Lote B.....	70
FIG. 13 Fotomicrografias SEM a várias ampliações da superfície de um vedante antes dos ensaios anel sobre anel, lote C.....	71
FIG. 14: Fotomicrografias SEM a várias ampliações da superfície de desgaste após os ensaios anel sobre anel, lote A	72
FIG. 15: Fotomicrografias SEM a várias ampliações da superfície de desgaste após ensaios anel sobre anel, lote C	72
FIG. 16: μ médio Vs Carga normal; Ensaios ROR – azeite como fluido	77
FIG. 17: Viscosidade em função de temperatura para o azeite.....	78
FIG. 18: Coeficiente de atrito em função da distância; Ensaios ROR – azeite como fluido.....	79

Índice de Tabelas

TAB. 1: Ciclos de sinterização e densidades	59
TAB. 2: Propriedades da alumina sinterizada (lote C).....	60
TAB. 3: Rugosidades dos anéis antes dos ensaios tribológicos	62
TAB. 4: Resultados ensaio tribológico Anel sobre anel, Lote B.....	63
TAB. 5: Resultados ensaio tribológico Anel sobre anel, Lote A.....	65
TAB. 6: Resultados ensaio tribológico Anel sobre anel, Lote C.....	68
TAB. 7: Rugosidades após ensaios tribológicos anel sobre anel; Lote C.....	73
TAB. 8: Resultados ensaio tribológico anel sobre anel, Lote C; azeite como fluido de trabalho	75

Índice de Equações

EQ. 1: Energia livre de Gibbs	15
EQ. 2: Taxa de densificação	18
EQ. 3: Condição de ancoragem dos poros	20
EQ. 4: Relação entre G para amostras de Al_2O_3 com e sem MgO	20
EQ. 5: Relação entre D_S para amostras de Al_2O_3 com e sem MgO	20
EQ. 6: Pressão interna de um poro	22
EQ. 7: Equação de Hall-Petch	38
EQ. 8: Resistência à Flexão	49
EQ. 9: Dureza	50
EQ. 10: Tenacidade à fractura; Eq. Empírica	50
EQ. 11: Tenacidade à fractura; Sistema de Palmqvist	50
EQ. 12: Densidade	51
EQ. 13: Força de atrito	56
EQ. 14: Coeficiente de desgaste	57
EQ. 15: Volume de desgaste	57
EQ. 16: Carga normal teórica	57
EQ. 17: Carga normal efectiva	58
EQ. 18: Pressão efectiva	58
EQ. 19: Velocidade de deslizamento	58
EQ. 20: Raio equivalente da pista de desgaste	58
EQ. 21: Distância percorrida em deslizamento	58

1. Fundamentos Bibliográficos

1.1. Estrutura da Alumina

Da combinação entre alumínio, oxigénio e hidrogénio podem resultar três compostos cristalinos: Al_2O_3 , AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$. O óxido de alumínio puro, em equilíbrio estequiométrico constitui a fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuja estrutura cristalina é designada por corindo. O hidróxido de alumínio (AlOOH), apresenta-se sob duas formas distintas: diaspore ($\alpha\text{-AlOOH}$) e boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$), sendo que o trihidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$), existe em três formas diferentes: bayerite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), gibbsite ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$) e nordstrandite, simplesmente designada por $\text{Al}(\text{OH})_3$.¹

O termo alumina surge em 1786, introduzido pelo químico francês de Morveau (1737 – 1816). Na literatura respeitante à cerâmica, a palavra é utilizada para fazer referência a materiais aluminosos de uma maneira geral, para denominar óxidos de alumínio (sem distinção entre hidro ou anidro), quando se fala em óxido de alumínio calcinado (ou com valores de água reduzidos), ou ainda, e de uma maneira mais específica, quando se está em presença de corindo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).²

A nomenclatura usada para designar os diferentes compostos, assim como os prefixos indicadores das transformações estruturais, são ainda hoje alvo de algumas incongruências (nomeadamente em literatura não científica), apesar de as estruturas destes cinco minerais de alumínio terem sido perfeitamente identificadas na terceira década do século passado. A estrutura dos óxidos e hidróxidos de alumínio é constituída por iões de alumínio, rodeados por oxigénio ou grupos hidroxilo, existindo sob duas formas de arranjo cristalino: hexagonal (caso do corindo, diaspore ou bayerite onde α é o prefixo indicado) ou cúbica (gibbsite e boehmite de prefixo γ).²

A estrutura cristalina é factor determinante nas propriedades das aluminas, sendo que as fases de maior importância são aquelas que derivam da desidratação pseudomórfica.²

Todas as transformações cristalinas que ocorrem na alumina são de natureza iônica. Os cátions Al^{3+} , de tamanho relativamente pequeno, encontram-se ligados aos aniões O^{2-} ou $(\text{OH})^-$ (com número de coordenação 6), estando localizados nos interstícios octaédricos do grupo aniônico. Em cada octaedro, é cumprido o princípio de coordenação de Pauling, apesar de existirem diferentes tipos de ligação octaédrica. A neutralização ocorre, no mínimo, para cada célula unitária.²

Tal como referido, a rede cristalina da alumina pode apresentar-se sob duas formas distintas de empacotamento: cúbico ou hexagonal. No sistema cúbico, conjuntos de três iões de um plano deixam um espaço livre no plano imediatamente adjacente que é ocupado por outro ião. A rede repete-se cada quatro planos, originando uma estrutura cúbica de faces centradas.²

Apesar das diferentes fases que pode apresentar, a alumina só é estável à temperatura ambiente sob a forma de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que cristaliza no sistema hexagonal-romboédrico (corindo).¹ Na estrutura cristalina do corindo, os iões oxigénio encontram-se densamente empacotados, numa sequência A-B-A-B,³ formando uma estrutura do tipo hexagonal compacta, onde cada ião alumínio se posiciona num interstício octaédrico coordenado com seis iões oxigénio,¹ sendo que o empacotamento denso dos aniões ocorre cada três planos.² De forma a garantir a neutralidade de carga, os iões de Al apenas preenchem dois terços desses mesmos interstícios.³ A estrutura cristalina do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ está representada na FIG. 1.

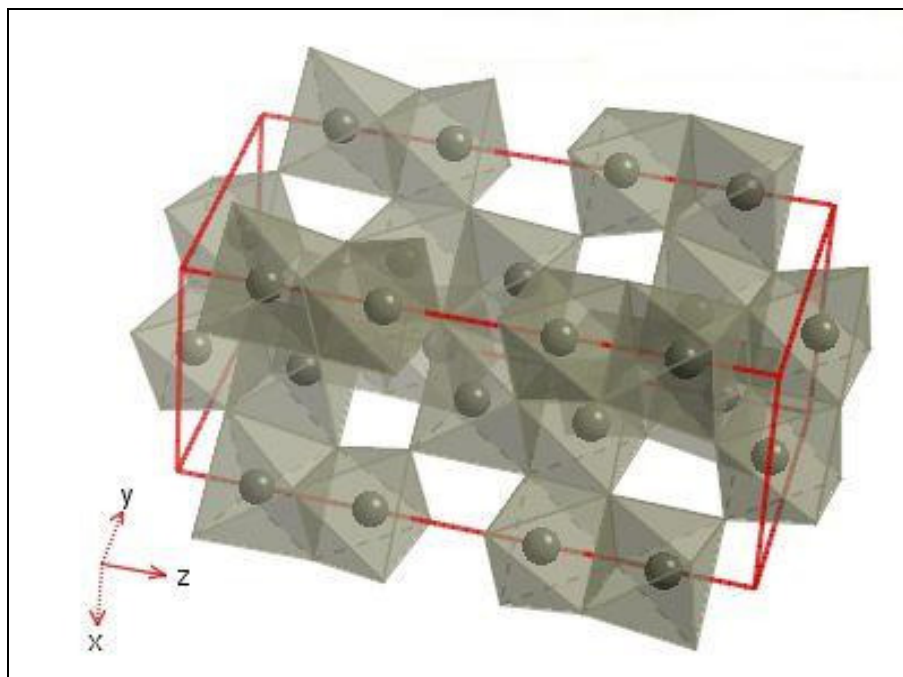


FIG. 1: Estrutura cristalina do corindo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).⁴

1.2. Propriedades e Características da Alumina

Após a adopção da Escala Internacional de Temperatura, a primeira medição do ponto de fusão da alumina efectuada por Diamond e Schneider (citados por Dörre³) em forno solar, resultou num valor de $P_F=2025^\circ\text{C}$. Trabalhos subsequentes, citados por Gitzen,² apontam para valores ligeiramente mais elevados. Actualmente, o ponto de fusão da alumina é aceite como estando próximo dos 2050°C (2051°C segundo os trabalhos supracitados, 2054°C ⁵ e $2047,5\pm 8^\circ\text{C}$ segunda a publicação de Diamond e Schneider referida acima).

A energia de superfície por unidade de área, γ_0 , do Al_2O_3 , pode ser determinada experimentalmente a partir da medição do ângulo de contacto de um metal líquido com a superfície da alumina por dois métodos diferentes: gota séssil e gota suspensa. Dörre³ cita dois trabalhos de referência (Kingery, Rasmussen e Nelson) que apontam para valores de $\gamma_0=0,69\text{J/m}^2$ e $\gamma_0=0,638\pm 0,100\text{J/m}^2$. A importância do parâmetro γ_0 reside essencialmente na sua influência ao nível do controlo da cinética de sinterização e da rugosidade das superfícies após sinterização.

A capacidade calorífica, C , da alumina a altas temperaturas, (a partir de cerca de 600°C) é aproximadamente constante e igual a 3R ($R=8,314\text{J/mol.K}$), ou seja, $C=24,94\text{J/g-atom.K}$.³

O coeficiente de expansão térmica linear, α , é largamente dependente da direcção considerada, sendo óbvia a anisotropia derivada da estrutura hexagonal. Dörre³ faz referência às medições efectuadas por Coble e Kingery, na gama $25^\circ\text{C} < T < 1200^\circ\text{C}$, com um tamanho médio de grão $G=23\mu\text{m}$ e valores de porosidade variando entre 4 e 49%, que indicam que a expansão verificada em planos paralelos ao eixo c é cerca de 10% superior àquela verificada para planos perpendiculares ao mesmo eixo (para valores de temperatura, T , entre 100 e 800°C). Segundo os mesmos autores, citados por Dörre³, a porosidade não tem qualquer influência no parâmetro em causa, resultado que confirmam, mesmo para temperaturas até 1800°C. As figuras seguintes, FIG. 2 a) e FIG. 2 b), apresentam a dependência de α e K com T .

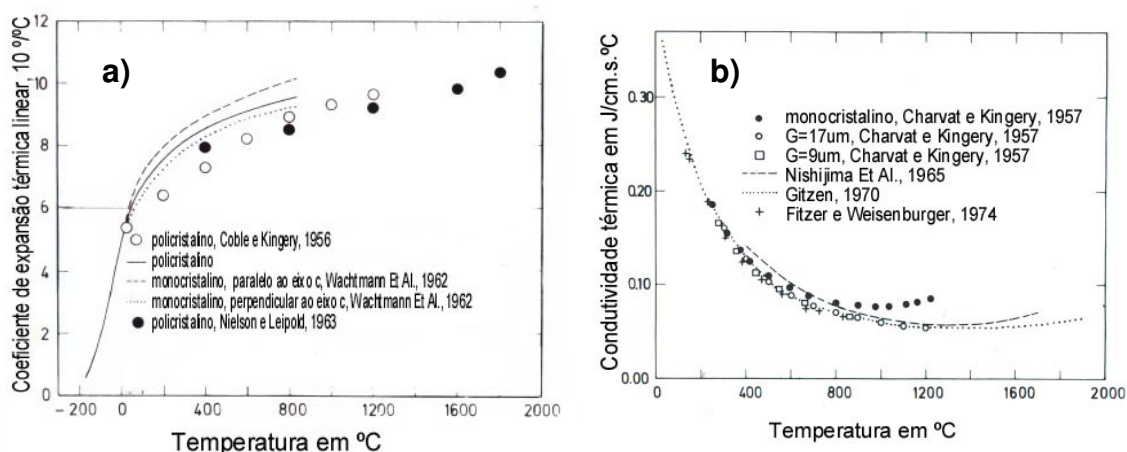


FIG. 2: T em função de a) α e b) K

Os materiais cerâmicos possuem dois tipos de mecanismo de transporte de calor: condução por fónes e radiação electromagnética. O primeiro destes mecanismos é o principal responsável pela condução a baixas temperaturas, sendo que com o aumento da temperatura, o fenómeno da radiação electromagnética é aquele que controla o processo de perda de calor.³

Os estudos da variação da condutividade térmica, K , com a temperatura, mostram resultados bastante semelhantes. No gráfico da FIG. 2b) apresenta-se essa variação segundo diversos autores, onde os valores de K se encontram

corrigidos para uma porosidade zero, devido à elevada influência deste parâmetro no valor de K. Para a correcção dos valores, foi utilizada a expressão $K=K_p/(1-P)^3$, onde a porosidade é representada por P e K_p indica o valor experimental da porosidade. De acordo com os autores dos trabalhos mencionados, não foi detectada qualquer influência do tamanho de grão no valor de K, apesar de para o caso da alumina monocristalina, o efeito do aumento da temperatura (implicando um maior aumento de K a partir de valores próximos de 800°C) ser mais pronunciado. Segundo Gitzen², à temperatura ambiente tem-se $K=0,360\text{J/cm.s.}^\circ\text{C}$.

Mecanicamente, o Al_2O_3 é essencialmente caracterizado pela sua elevada dureza ($H_V=13,65\text{GPa}$, para alumina a 99,9%⁵), elevada resistência à corrosão (na presença da maioria dos reagentes químicos e a altas temperaturas quando em ambiente atmosférico), estabilidade termodinâmica (devido ao facto de não sofrer transformações de fase no estado sólido) e manutenção da resistência mecânica mesmo a temperaturas elevadas ($1500<T<1700^\circ\text{C}$). Os baixos valores de resistência mecânica (quando comparada com valores teóricos ou ligas metálicas) e tenacidade à fractura ($K_{IC}=4$ e $4,5=\text{MPa.m}^{1/2}$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-99,5\%}$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-96\%}$, respectivamente⁵), o facto de a deformação plástica ser praticamente nula abaixo dos 1200°C, assim como a elevada susceptibilidade ao choque mecânico e térmico e a dependência da resistência mecânica com o tempo, são factores limitativos de uma mais vasta aplicação da alumina.³

A resistência à flexão, σ_F , apresenta normalmente valores superiores a 300MPa (350MPa e 320MPa nos casos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-99,5\%}$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-96\%}$, respectivamente⁵). Entre os factores que influenciam a resistência à flexão, a porosidade exerce um papel determinante, diminuindo σ_F exponencialmente com o seu aumento, sendo que os poros orientados no sentido paralelo à aplicação da carga, têm um menor efeito neste decréscimo do que aqueles que lhe são perpendiculares. Paralelamente, também o aumento do tamanho de grão provoca uma diminuição da resistência, ainda que o seu efeito não seja tão pronunciado quanto o da porosidade.²

A vasta aplicação da alumina em diversos campos pode, em larga medida, ser justificada pela sua elevada estabilidade termodinâmica e respectiva implicação positiva nas várias propriedades do material. Ainda que cineticamente

desfavorável (devido à formação de uma densa camada derivada dos produtos de reacção), a reacção entre o oxigénio e o alumínio na sua forma metálica é favorecida pela elevada redução da energia livre de Gibbs. G. Hart,¹ citando Chase et al, apresenta como valor da energia livre de Gibbs da alumina à temperatura ambiente, $\Delta G = -791,138 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para cada átomo de metal, valor superior em módulo à maioria dos óxidos considerados mais importantes devido às suas aplicações. Apesar do polimorfismo exibido, o Al_2O_3 , não apresentar outras fases termodinamicamente estáveis em relação ao corindo. No mesmo trabalho, apresentam-se valores de estabilidade relativa das fases δ , γ e κ em relação à fase α , que corroboram o anteriormente dito mesmo para temperaturas superiores à temperatura ambiente ($T=1000\text{K}$ e $T=2000\text{K}$). Assim, estas fases apresentam-se como metaestáveis, atingindo a estabilidade em relação ao corindo somente em casos específicos em que conseguem incorporar na sua estrutura diferentes elementos ou outros óxidos. É o caso de fases (que não as acima citadas) tais como $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, em que a $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode conter ZrO_2 , a $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcalis, sílica ou outras impurezas e o grupo das $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ que em épocas anteriores foram consideradas como verdadeiros polimorfismos, e hoje se sabe conterem alcalis essenciais.¹ Para além da estabilidade demonstrada numa larga gama de temperaturas, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é igualmente estável com elevadas pressões isostáticas, facto decorrente da sua estrutura densamente compacta. Servindo-se da fluorescência do rubi sintético, em célula de diamante, Mao, citado por Hart,¹ constatou que a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se encontra estável até uma pressão $P=200\text{GPa}$ à temperatura ambiente, diminuindo esse valor para $P=100\text{GPa}$ quando a temperatura atinge 1500°C .

A variação da estequiometria da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é muito reduzida no respeitante ao alumínio e ao oxigénio (considerando Al_x e O_y , os valores de x e de y nunca são muito diferentes 2 e 3 respectivamente), sendo o Al_2O_3 a fase que contém o mais elevado teor de oxigénio (nas restantes combinações estequiométricas possíveis, e considerando O_y , tem-se sempre que $y < 3$). A sua fusão é congruente sendo o seu ponto de fusão $P_F = 2054 \pm 6^\circ\text{C}$.¹ Segundo Hart,¹ Ho e Burns determinaram a pressão de vapor da alumina a altas temperaturas utilizando espectroscopia de

massa, obtendo um valor próximo de 10^{-1} Pa para uma temperatura de 2000°C , sendo as espécies de vapor dominantes AlO , Al e O .

1.3. Obtenção de Corpos de Alumina

1.3.1. Obtenção de Pós de Alumina

Tendo em vista a obtenção de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, existem na natureza duas fontes principais a partir das quais o óxido de alumínio pode ser extraído: o corindo natural e a bauxite.² No entanto, a bauxite é a matéria-prima utilizada em mais larga escala, podendo ser encontrada em abundância na natureza. A composição deste mineral é variável, exibindo teores de Al_2O_3 que vão de 30 a 50%, de SiO_2 entre 3 e 13%, de TiO_2 entre 2 e 4%, possuindo ainda 10 a 18% de água de hidratação. De entre os métodos utilizados na preparação de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o mais comum (e igualmente o mais económico) é conhecido por processo Bayer³. Descoberto em 1888 por Karl Bayer, é composto por quatro etapas,⁶ podendo ainda ser considerada uma quinta etapa prévia de preparação:⁷

1-Preparação – A bauxite é britada e moída após secagem a 200°C ;

2-Digestão – O mineral é colocado durante 3 a 4 horas numa autoclave contendo uma solução concentrada de NaOH , com $T=150^{\circ}\text{C}$ e $5 < P < 7 \text{ atm}$. A reacção entre a bauxite e a soda cáustica, origina uma solução de aluminato de sódio;

3-Clarificação – Ao contrário do aluminato de sódio, os outros elementos metálicos não são solúveis na solução alcalina aquosa precipitam, separando-se da solução contendo a alumina;

4-Precipitação – A solução obtida na etapa anterior é diluída e hidrolisada a 40°C . Uma semente contendo um baixo teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$ é incorporado na solução, promovendo a precipitação da alumina sob a forma do mesmo tri-hidróxido de alumínio. A restante solução é reintroduzida na etapa 2;

5-Calcinação – Depois de lavado, o tri-hidróxido de alumínio é desidratado por tratamento térmico a 1300°C , obtendo-se $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

1.3.2. Sinterização

1.3.2.1. Generalidades

O processo de sinterização pode ser definido como “a consolidação, densificação, recristalização e ligação obtidas pelo aquecimento de pós aglomerados durante ou após compactação, a temperaturas abaixo do ponto de fusão do principal componente”.² Tal como com outros materiais, a sinterização da alumina não a limita a único produto final, com parâmetros inalteráveis. Alterações composicionais permitem obter materiais com diferentes características a vários níveis, tais como porosidade, textura, condutividade eléctrica e propriedades mecânicas. As variações de composição abrem a possibilidade de, para além do óxido de alumínio monolítico, a alumina aparecer conjugada com diversos óxidos ou refractários incluindo também materiais metálicos.²

A sinterização da alumina permite obter corpos cerâmicos com densidade relativa igual a 100%, ou seja, em que a densidade da peça obtida é igual à densidade teórica, facto relatado pela primeira vez por Cahoon e Christensen, e referenciado por Dörre.³

O transporte de matéria no interior do corpo a sinterizar é o responsável pelo fenómeno da sinterização, onde a força motriz que motiva este transporte é a redução da energia interfacial. Esta redução é conseguida à custa da diminuição da área das superfícies livres e das interfaces, existindo dois mecanismos capazes de promover a minimização da área superficial: a densificação e o crescimento de grão.⁸ Na ausência de segundas fases, é válida a seguinte expressão (Eq. 1):

$$\text{EQ. 1: Energia livre de Gibbs}^9 \quad \Delta G_{SY} = \Delta G_{SV} + \Delta G_{SS} = \gamma_{SV} \Delta A_{SV} + \gamma_{SS} \Delta A_{SS}$$

onde, ΔG representa a variação de energia livre, γ a energia superficial, e ΔA a variação de área. O índice $_{SY}$ refere-se à totalidade do sistema, $_{SV}$ à superfície livre e $_{SS}$ às fronteiras de grão. Termodinamicamente, é suficiente que se verifique a condição $\Delta G_{SY} < 0$ para que a sinterização tenha lugar.⁹

1.3.2.2. Mecanismos de Difusão

O processo de sinterização no estado sólido (em que a temperatura de sinterização, $T_s \approx 2/3 P_F$) pode ser dividido em três estádio, de acordo com as diferenças microestruturais observáveis entre cada um deles e governados por três modelos diferentes.³ O estádio inicial é descrito considerando que as partículas têm a forma esférica. No início deste estádio dá-se a formação do colo (aparecimento de uma fronteira e grão entre duas partículas), que se desenvolve por transporte de matéria a partir das fronteiras de grão e das superfícies livres dos poros. O final do estádio atinge-se quando a retracção linear atinge aproximadamente 3 a 5% e o tamanho relativo do colo é de 30%. No segundo estádio, estádio intermédio, considera-se que o sistema é descrito por um conjunto de poliedros idênticos (preenchendo a totalidade do espaço tridimensional), sendo que em cada aresta comum a três poliedros está localizado um poro longitudinal, considerado cilíndrico nos modelos matemáticos mais simples. A cinética da sinterização neste estádio é controlada pela taxa de redução da porosidade. Dá-se a redução do poro até que o seu perímetro atinge um valor aproximadamente igual ao seu comprimento, tornando-se o poro instável. Devido ao colapso dos canais, a porosidade aberta dá lugar à porosidade fechada, entrando-se no último estádio da sinterização no estado sólido, denominado estádio final. O sistema é definido pelos mesmos poliedros do estádio anterior, sendo que a porosidade é agora fechada, encontrando-se os poros isolados e localizados nos vértices comuns a cada quatro poliedros. São características deste estádio o rápido crescimento de grão e aumento da pressão de gases insolúveis no interior dos poros, que origina uma força actuando em sentido contrário ao das forças promotoras da densificação, capaz de deter a densificação antes da eliminação de toda a porosidade, ou mesmo de reverter o processo, provocando expansão.

Do ponto de vista cinético, existem seis mecanismos responsáveis pelo transporte de matéria na sinterização em estado sólido, três não-densificantes: difusão em superfície, difusão em volume (ou difusão na rede) e evaporação/condensação, e três densificantes: difusão nas fronteiras de grão,

difusão a partir das fronteiras de grão e difusão na rede a partir de deslocações ou outras forças internas.¹⁰

Apesar de existirem estudos na sinterização de alumina referenciando como de primordial importância a difusão na rede,³ é normalmente aceite que o mecanismo preferencial é a difusão ao longo das fronteiras de grão.^{11,12} Neste caso, as fronteiras de grão funcionam simultaneamente como fontes e sumidouros dos átomos difundidos. No entanto, a velocidade de difusão pode ser controlada não só pela velocidade de difusão de átomos entre as fontes e os sumidouros mas, alternativamente, pela capacidade das fontes e dos sumidouros em doar/aceitar material pois, em termos práticos, parte da energia é gasta para adicionar ou remover lacunas nas fronteiras de grão, o que implica uma reacção na interface.¹² Em suma, sendo estes dois fenómenos (difusão nas fronteiras de grão e reacção na interface) concorrentes, o mais lento é aquele que controla o processo de sinterização. Quanto menor for o tamanho de grão, menor será o caminho a percorrer e, conseqüentemente, mais rápida a difusão na fronteira de grão o que, a partir de um determinado valor crítico, entrega o controlo do processo à reacção da interface. Ma, citado por He,¹² conclui que o tamanho de grão abaixo do qual o processo de sinterização da alumina é controlado pela reacção interfacial é de 3µm. Num trabalho posterior, He afirma que a reacção interfacial é o mecanismo controlador do processo de sinterização de pós de alumina, com tamanho de grão de 0,9µm, enquanto que para um tamanho de grão de 7µm é a difusão nas fronteiras de grão que assegura o controlo do processo.¹³

1.3.2.3. Efeito do MgO como Aditivo

Na sinterização de alumina a partir de pós submicrométricos, realizada com taxas de aquecimento não elevadas, o estágio inicial e o estágio intermédio são dominados pelo crescimento de grão. Quando a taxa de aquecimento é elevada (superior a 20°C/min), a densificação completa pode ser atingida em poucos minutos, sendo o tamanho final de grão reduzido. Este comportamento pode ser explicado pela difusão nas fronteiras de grão, baseado em modelos e nas

difusividades dos limites de grão a partir de dados de fluência. Os efeitos da tensão e do tamanho de grão no comportamento à fluência indiciam que o controlo do processo é efectuado através de dois mecanismos difusivos: difusão em rede e nas fronteiras de grão. Segundo Coble et al,¹⁰ o efeito do MgO como dopante (o mais largamente utilizado e com melhores resultados) na redução da taxa de crescimento de grão tem como efeito secundário o aumento da difusão na rede. Analisando a sulcagem das fronteiras de grão e a retracção da área superficial, o mesmo autor na mesma publicação, afirma não ser detectável qualquer influência na difusão em superfície.¹⁰

Apesar de existirem várias divergências no que se refere ao papel do MgO na sinterização da alumina, a maioria dos autores parece concordar em que as alterações dos parâmetros cinéticos, como sejam os coeficientes de difusão ou a mobilidade das fronteiras de grão, têm preponderância em relação a alterações termodinâmicas.^{14,15,16} Normalmente, um aditivo em solução sólida pode actuar de diversas formas: directamente, alterando os coeficientes de difusão por modificação das concentrações de defeitos pontuais, reduzindo os efeitos causadores do crescimento de grão, inibindo a migração nas fronteiras de grão ou alterando a energia superficial e, indirectamente, como segunda fase nos limites de grão criando caminhos de elevada difusividade ou inibindo a migração através das fronteiras de grão por efeito de *pinning*.¹⁶

A presença de MgO na sinterização de Al_2O_3 , aumenta a taxa de densificação ($\dot{\rho}_D$) que, para uma dada temperatura e microestrutura iniciais, é dependente do coeficiente de difusão nas fronteiras de grão ou, mais improvavelmente, difusão em rede, e do tamanho de grão. A Eq. 2 traduz a dependência acima mencionada, segundo modelos de sinterização de Herring e Coble citados por Berry e Harmer:¹⁴

EQ. 2: Taxa de densificação¹⁴

$$\dot{\rho}_D = \frac{CD}{G^n}$$

Na expressão anterior C é uma constante, D o coeficiente de difusão em causa, G o tamanho de grão e n um expoente relacionado com a cinética da densificação, sendo n=3 quando densificação é controlada pela difusão em rede, e n=4 quando

o mecanismo de controlo é a difusão nas fronteiras de grão. Observando a Eq. 2, verifica-se a necessidade de estabelecer uma distinção entre o aumento da densificação devido a um efeito directo do aumento do coeficiente de difusão e devido a um decréscimo do tamanho de grão, o que pode ser conseguido experimentalmente através da medição simultânea da densidade e do tamanho de grão durante a sinterização e comparando as taxas de densificação para um tamanho de grão constante.¹⁴

Berry e Harmer¹⁴ observaram que os expoentes do tamanho de grão (n) se aproximavam de $n=4$ quer em amostras dopadas, quer em amostras não dopadas, o que aponta para que a difusão nas fronteiras de grão seja o mecanismo predominante de difusão (nas condições de T e G em que a experiência foi realizada). Os autores constataram ainda que a taxa de densificação obtida na sinterização das amostras dopadas com MgO , se apresentou três vezes superior aquela obtida em amostras não dopadas. A química dos defeitos serve para explicar este efeito positivo do MgO . Os iões de magnésio estão dissolvidos no Al_2O_3 como defeitos carregados negativamente (Mg_{Al}^I). É necessário um aumento da concentração de lacunas de iões oxigénio (V_O^{\bullet}) e dos defeitos intersticiais do alumínio (Al_i^{\bullet}), por forma a manter o equilíbrio de carga e o equilíbrio de defeitos, o que potencia a difusão intersticial do alumínio e do oxigénio no Al_2O_3 .

A taxa de crescimento de grão da alumina aumenta na presença de magnésia, quando comparada com a das amostras não dopadas, quando existe porosidade, sendo que na sua ausência (amostras densas) a taxa de crescimento de G decresce, o que sugere que esta é controlada pela porosidade.^{14,17} Ainda segundo Berry e Harmer,¹⁴ o MgO aumenta a taxa de crescimento de grão, pois o mecanismo que controla a difusão é o arrastamento de poros por difusão em superfície, mesmo em amostras de densidade muito elevada (99%). A presença de magnésia aumenta o coeficiente de difusão em superfície e, consequentemente, a taxa de crescimento de G em um factor de 2,5 em relação a amostras não aditivadas. A função do MgO passa por prevenir a separação dos poros das fronteiras e inibir o crescimento anormal de grão. Berry e Harmer,¹⁴

partindo da condição de ancoragem dos poros proposta por Brook, citado no mesmo estudo, propõem a seguinte expressão para a mesma relação (Eq. 3):

EQ. 3: Condição de ancoragem dos poros¹⁴
$$\left(\frac{1}{G^2}\right)_\rho \left(\frac{D_s}{M_b}\right) > \text{constante}$$

onde M_b , representa a mobilidade da fronteira de grão. A utilidade desta expressão reside no facto de fornecer uma indicação quantitativa da importância relativa da trajectória tamanho de grão/densidade. Resultados experimentais conduziram a (Eq. 4):

EQ. 4: Relação entre G para amostras de Al_2O_3 com e sem MgO ¹⁴
$$\left(\frac{1}{G^2}\right)_\rho^d = 1,8 \left(\frac{1}{G^2}\right)_\rho^{nd}$$

indicando os índices d e nd, amostras dopadas e não dopadas respectivamente. A partir dos mesmos resultados, tem-se ainda (Eq. 5):

EQ. 5: Relação entre D_s para amostras de Al_2O_3 com e sem MgO ¹⁴
$$D_s^d = 2,5 D_s^{nd}$$

sendo D_s^d o coeficiente de difusão em superfície em amostras dopadas e D_s^{nd} o mesmo parâmetro em amostras não dopadas.¹⁴

Os efeitos da magnésia em conjunto permitem elevar a taxa de ancoragem dos poros cerca de 112 vezes, provando assim a eficácia do MgO no que toca a obviar a separação entre os poros e os limites de grão. Apesar disto, o efeito principal do dopante, é a diminuição da mobilidade das fronteiras, contribuindo assim para que os poros se mantenham ligados a esses mesmos limites de grão. A redução da mobilidade das fronteiras tem no entanto outro papel. Tomando como exemplo a ocorrência de densificação não homogénea no interior de um pó compacto, formam-se aglomerados densos, que funcionam como locais privilegiados de crescimento anormal de grão. A presença de MgO , ao impedir o

crescimento de grão dentro dos aglomerados, evita o crescimento precoce de grão anormal, mantendo o valor médio do tamanho de grão uniforme. Em todo o caso, a redução da mobilidade das fronteiras é sempre favorável, parecendo estar associado à maioria dos efeitos da magnésia na sinterização da alumina.

1.3.2.4. Efeito da Atmosfera de Sinterização

A atmosfera em que a sinterização de um material cerâmico é efectuada, pode influenciar o processo de duas formas distintas. A alteração da atmosfera de sinterização, é passível de induzir alterações na taxa de densificação pois a alteração da pressão de oxigénio pode afectar a estrutura dos defeitos e a estequiometria. A dependência da taxa de sinterização relativamente à atmosfera de sinterização deve-se à alteração do número de defeitos difundidos devido à alteração da pressão de oxigénio. O incremento do número de defeitos das espécies com menor difusividade conduz a um aumento do coeficiente de difusão na rede destas mesmas espécies e, consequentemente da taxa de sinterização.¹⁸ Dörre e Hübner,³ apresentam como exemplos deste comportamento a sinterização nos sistemas $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Mn}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}$, citando J.R. Keski e I.B. Cutler e W. Raja Rao e I.B. Cutler respectivamente, nos quais se observou um aumento da taxa de sinterização com a diminuição da pressão de oxigénio, sendo a causa apontada para este comportamento o aumento do número de defeitos controladores da taxa de difusão. O mesmo Dörre³ cita ainda Warman e Budworth, que afirmam que a densidade final e a cor de amostras de alumina contendo diversos aditivos, tais como, MgO , NiO , CoO , ZnO , SnO_2 , Cr_2O_3 e CaO , apresentam variações consoante a atmosfera em que sejam sinterizadas (oxigénio, hidrogénio ou em vácuo). No entanto, estes resultados são contrariados por Coble,¹⁸ que relata não ter observado qualquer tipo de alteração na taxa de densificação (nem menciona alterações de cor), devido a variações na pressão parcial de oxigénio aquando da sinterização de Al_2O_3 dopado com MgO .

O outro efeito referido decorrente de alterações na atmosfera de sinterização, prende-se com o facto desta poder limitar a densidade quando a

sinterização decorre até ao estágio final,¹⁸ que se distingue pela presença de porosidade descontínua. Quando os canais porosos se fecham, o gás fica aprisionado no seu interior, sendo a sua pressão igual à pressão atmosférica. Na altura da retracção, o gás é comprimido. Assim, a força motriz da sinterização tem também que superar o aumento de pressão no interior dos poros.³ Na ausência de difusão na fase da gasosa, a retracção pára quando a pressão interna do gás (pressão no interior do poro, P_p) é igual à força motriz necessária para que o fenómeno prossiga.¹⁸ Neste caso, é válida a seguinte expressão (Eq. 6):

EQ. 6: Pressão interna de um poro³

$$P_p = \frac{2\gamma}{r}$$

sendo, γ a tensão superficial e r o raio do poro. Assim, atinge-se uma densidade limite quando os poros se retraem até alcançarem o seu tamanho estável. O aumento da difusividade da fase gasosa faz com que a cinética da difusão do gás para a superfície controle a retracção o estágio final, sendo que no final se torna independente do gás.¹⁸

O mesmo autor¹⁸ no estudo igualmente supracitado, refere que utilizando oxigénio, hidrogénio ou o vácuo como atmosfera, é possível atingir a densidade teórica (utilizando como material Al_2O_3 com 0,25% em peso de MgO). Constata ainda que a taxa de retracção da alumina em oxigénio (com ponto de condensação de $-70^\circ\text{F} \approx -57^\circ\text{C}$), é igual à observada em hidrogénio com o mesmo ponto de condensação, concluindo que nesta gama, o efeito da atmosfera não é suficiente para influenciar, de forma mensurável, a taxa de difusão. Pelo contrário, quando em atmosferas de Ar, He ou N a densidade teórica não é atingível, persistindo sempre alguma porosidade residual. De acordo com Roy e Coble, citados por Dörre,³ à temperatura de sinterização a solubilidade do hidrogénio é tal que permite que todo o hidrogénio aprisionado nos poros no estágio final da sinterização consegue ser dissolvido na matriz. A quantidade de hidrogénio contida na fase porosa ronda os 5%. Os limites de solubilidade do Ar, do He e do N foram determinados no mesmo estudo, apresentando valores inferiores a 1% da solubilidade do hidrogénio. Também Coble¹⁸ atribui as variações observadas

na sinterização da alumina em diferentes atmosferas, às diferenças observadas na solubilidade dos diferentes gases na alumina.

Os ciclos de sinterização típicos, são realizados para temperaturas de patamar entre 1500°C e 1600°C estando o tempo de patamar compreendido entre 1 e 2 horas (Hart¹ apresenta temperaturas de 1510°C, 1540°C e 1600°C e tempos de 1h ou 2h, referindo-se a diferentes lotes e produtores), para velocidades de aquecimento próximas de 5°C/min. O arrefecimento é, em geral, realizado ao ar ou a velocidade semelhante à do aquecimento.^{1,3}

1.4. Comportamento Tribológico da Alumina

As potencialidades que fazem da alumina um material com bom desempenho quando sujeito a solicitações tribológicas, estão essencialmente relacionadas com as suas propriedades mecânicas (elevada dureza, rigidez e resistência à compressão), químicas (estabilidade termodinâmica e inércia química) e físicas (propriedades eléctricas, magnéticas e térmicas). Existem, no entanto, limitações à sua aplicabilidade: em termos económicos, os elevados custos de fabrico e de processamento das matérias-primas (produção de pós), e do ponto de vista das propriedades do material, a baixa tenacidade à fractura.¹⁹

1.4.1 Regimes de Desgaste

De uma maneira geral, os materiais cerâmicos apresentam dois regimes de desgaste: suave e severo (podendo ainda atingir-se o estado ultra severo). Esta classificação é baseada na quantidade de matéria perdida durante o processo,²⁰ em que se considera estar perante um regime suave quando o coeficiente de desgaste, K_d , é inferior a $10^{-6}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, ou seja, por cada Newton de carga aplicada e por cada metro percorrido, ocorre uma perda de peso de 10^{-6}mm^3 . Para valores de $K_d > 10^{-6}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, o regime de desgaste é considerado severo. Alternativamente, a classificação pode ser efectuada com base no coeficiente de

desgaste adimensional, \dot{K} . Para valores de $\dot{K} < 10^{-4}$, está-se na presença de regime suave, ao passo que quando $\dot{K} > 10^{-4}$, o regime é severo.¹⁹ De notar que esta divisão não é consensual, existindo autores que sugerem outros valores para a transição entre regimes. A definição de regime suave passa igualmente pelo facto de a superfície após desgaste apresentar baixos valores de rugosidade, por vezes menores do que a inicial.

1.4.2 Influência dos Parâmetros Operacionais

O comportamento da alumina ao desgaste (assim como de outros materiais cerâmicos) é largamente influenciado pela carga aplicada, temperatura e pelo meio envolvente. No caso dos cerâmicos, a carga aplicada é normalmente aceite como parâmetro normalizador do coeficiente de desgaste, enquanto que nos ensaios com metais o coeficiente de desgaste é medido em função da pressão aplicada. O uso da pressão nominal foi proposto por Ravikiran²¹ para a alumina. Os resultados obtidos em ensaios pino-disco de alumina contra alumina, mostraram que o coeficiente de desgaste diminui sempre com o decréscimo da pressão nominal, mesmo com diferentes mecanismos de desgaste (deformação plástica, fractura) resultantes de diferentes velocidades de deslizamento (para $V=0,1\text{m.s}^{-1}$, observou-se a deformação plástica como mecanismo dominante, transitando-se para um mecanismo dominado pela fractura para $V=0,9\text{m.s}^{-1}$). Ravikiran e Jahanmir,²² afirmam que o coeficiente de desgaste diminui com o aumento da área aparente de contacto. O facto foi verificado em ensaios pino-disco, de alumina contra alumina de elevada pureza, em meio seco e apresentado no estudo citado em²² apenas sob a forma gráfica, dificultando a leitura de valores exactos.

Para além da carga aplicada, outros parâmetros de teste, tais como a distância de deslizamento e a velocidade de deslizamento, influem directamente no comportamento ao desgaste da alumina. O volume de desgaste total aumenta, tal como esperado, com a distância percorrida, apesar de não existir linearidade nesta relação. No estudo anteriormente citado,²² um coeficiente de desgaste

constante é atingido apenas após uma distância percorrida de 5000m (correspondendo esta distância à fase de rodagem), sendo este resultado obtido para diferentes cargas (3, 10 e 30N) e diferentes diâmetros de pino (3,18, 6,35 e 12,70mm). O coeficiente de desgaste, k , calculado através da expressão de Holm-Archard²² ($k=VH/LN$, onde V é o volume de desgaste, H a dureza, L a distância de deslizamento e N a carga aplicada), diminui com a distância de deslizamento. No entanto, não tende para um valor constante ao contrário do que seria esperado, pondo em causa a validade da expressão. A pressão aparente de contacto (calculada a partir das pistas de desgaste após cada ciclo), diminui com a distância percorrida. Relacionando os dois resultados, verifica-se uma diminuição do coeficiente de desgaste com o aumento da pressão aparente de contacto. Como explicação para o facto, é sugerido que uma larga porção de asperidades se deformam elasticamente suportando a carga aplicada.

A variação dos parâmetros de teste pode ser igualmente responsável por uma mudança de regime de desgaste²³. Uma variação da carga aplicada entre 5 e 13N (cargas consideradas baixas), e da velocidade de deslizamento entre 0,5 e 2,5ms⁻¹ com uma distância total percorrida de 15,3km num ensaio pino-disco, permitiram observar que: i) abaixo de 10N o regime de desgaste é muito suave, sem que existam diferenças observáveis devido a variações da velocidade de deslizamento ou à distância percorrida, ii) para valores de carga superiores a 10N, o comportamento ao desgaste da alumina é influenciado tanto pela carga aplicada, como pela velocidade de deslizamento, iii) no regime abaixo de 10N (desgaste muito suave) os poros pré-existentes são apontados como factor controlador de desgaste. Supõe-se que o despoletar do desgaste e o arrancamento de partículas do primeiro corpo durante a fase de rodagem, são devidos a mecanismos de micro-abrasão. Os principais mecanismos identificados durante o regime de desgaste suave, são a deformação plástica e a formação de uma tribocamada, ao passo que a fractura frágil transgranular e as fissuras sub-superficiais, são os mecanismos responsáveis pelo regime severo. De salientar ainda que uma geometria permitindo baixa pressão de contacto, implica um baixo coeficiente de desgaste.

É sabido que no caso em que o deslizamento entre materiais cerâmicos ocorre em condições de carga e velocidade moderadas, o regime de desgaste observável é do tipo suave, sendo essencialmente caracterizado por microfissuração da sub-superfície. O agravamento destas solicitações pode, em alguns casos, dar origem a uma mudança de regime (transitando-se para o regime de desgaste severo), cuja implicação principal é um drástico aumento do coeficiente de desgaste. No entanto, é igualmente possível a formação de camadas de baixa resistência mecânica a partir da compactação de fragmentos ou partículas de menor dimensão, ou de finas camadas mais coerentes com superiores propriedades mecânicas, passíveis de proteger as superfícies em contacto.²⁴

É dado adquirido que, normalmente, tanto o atrito como o desgaste são influenciados pelas propriedades e configuração de todo o tribo-sistema, bem como das técnicas de medição dos vários parâmetros, das características do tribómetro (da precisão das suas partes mecânicas, da sua capacidade para absorver a vibração), dos materiais em contacto ou do meio envolvente. O artigo citado,²⁴ refere que o coeficiente de atrito dinâmico pode variar, no caso dos cerâmicos, entre um mínimo de 0,1 e um máximo que pode exceder ligeiramente 1,0. Por seu turno, o coeficiente de desgaste apresenta uma magnitude de $10^{-5}\text{mm}^3/\text{N.m}^{-1}$, aproximadamente, sendo largamente influenciada pela velocidade de deslizamento.

Zhou et al,²⁵ estudaram igualmente a influência dos parâmetros de contacto no coeficiente de atrito, em ensaios pino-disco de alumina contra alumina. Os ensaios foram realizados utilizando água destilada e uma solução aquosa a 1wt% de sal de sódio de celulose carboximetilica (CMC-Na 1wt%) como lubrificantes. O tempo de repouso entre as diferentes etapas dos ensaios origina efeitos antagónicos no coeficiente de atrito dependendo do lubrificante utilizado, da carga aplicada e fase de ensaio (rodagem ou estado estacionário). Assim, quando a lubrificação é conseguida à custa da solução de CMC-Na 1wt%, o coeficiente de atrito apenas é afectado durante a fase de rodagem, sofrendo um incremento com o aumento do tempo de repouso quando a carga aplicada é baixa. Pelo contrário, mantendo as restantes condições e aplicando uma carga elevada, o coeficiente de atrito diminui. Utilizando água destilada como lubrificante, o coeficiente de

atrito é influenciado de igual maneira, seja na fase de rodagem, seja no estado estacionário, diminuindo com o aumento do tempo para cargas baixas, dando-se o efeito contrário com cargas elevadas. Os autores apresentam uma possível explicação para o facto de o coeficiente de atrito na rodagem aumentar com o aumento do tempo de repouso para pequenas cargas e diminuir no caso em que a carga é mais elevada, comportamento verificado com CMC-Na 1wt% como lubrificante. Assim, no primeiro o aumento do coeficiente de atrito poderá dever-se ao facto de o líquido se escoar da região de contacto durante o tempo de repouso, ao passo que a diminuição verificada aquando dos testes com cargas elevadas, se ficará a dever, possivelmente, à necessidade de um determinado tempo para a formação de um filme suficientemente forte na região de contacto. Não é apresentada qualquer explicação para o facto de ocorrer precisamente o efeito inverso quando o lubrificante utilizado é água destilada. No que respeita ao coeficiente de atrito no estado estacionário, em que o tempo de repouso afecta somente a alumina lubrificada com água destilada, é sugerida a existência de dois regimes de lubrificação: quando esta é feita com CMC-Na 1wt%, o filme de fluido formado é o único responsável pela lubrificação, ao passo que com água destilada, o regime de lubrificação é misto e, conseqüentemente, menos eficaz.

Analisando o efeito da carga aplicada isoladamente, os mesmos autores observam que existe um valor intermédio de carga aplicada, 80N (nos ensaios realizados fez-se variar a carga entre 40 e 120N), para o qual o coeficiente de atrito apresenta um valor mínimo, tanto em rodagem como no estado estacionário.²⁵

A velocidade de rotação é um factor igualmente condicionante do processo de desgaste, sendo que, a sua influência no coeficiente de atrito apenas se faz sentir no estado estacionário. Nestas condições as alterações são de grande amplitude, observando-se diminuições do coeficiente de atrito de 0,2 para valores próximos de zero, quando a velocidade de rotação aumenta de 20 para 120rpm. Apesar do aumento da carga aplicada atenuar este efeito, a tendência de decréscimo do coeficiente de atrito mantém-se.²³

Ainda que de menor significado e, conseqüentemente, menos citado, outro parâmetro de teste cuja variação é susceptível de alterar o coeficiente de atrito, é

o tempo de aceleração. Ao contrário da velocidade de rotação, o seu efeito faz-se sentir apenas na fase de rodagem, traduzindo-se num aumento do coeficiente de atrito com o incremento do tempo de aceleração.²³

Xiong e Manory²⁶ estudaram igualmente o efeito da variação da velocidade de deslizamento, da carga aplicada e distância de deslizamento (ou, equivalentemente, do tempo de deslizamento) no coeficiente de desgaste. O aumento progressivo da velocidade de deslizamento, implica um aumento do coeficiente de desgaste ainda que não necessariamente linear. De facto, observa-se um aumento repentino do coeficiente de desgaste para uma determinada velocidade (valor de V próximo de $1,0\text{ms}^{-1}$) no caso de um ensaio (pino-disco) com uma carga normal, N , de 10N , passando o coeficiente de desgaste do disco de $0,42 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$ para $3,36 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Abaixo desta velocidade, os coeficientes de desgaste observados são bastante reduzidos. Com $N=5\text{N}$ e mantendo as restantes condições, K_d permanece aproximadamente constante e bastante reduzida, indiciando uma independência de K_d em relação a V abaixo de um determinado valor de N .²⁴ Relacionando N com V (através de ensaios consecutivos em que a carga é aumentada progressivamente, mantendo-se inalteráveis as restantes condições), verifica-se igualmente a existência de uma carga normal limite (29N , com $V=0,038\text{m.s}^{-1}$) a partir da qual a taxa de desgaste sobe abruptamente, sendo que abaixo desse valor V apresenta valores muito baixos e sem variações significativas.²⁴

1.4.3 Lubrificação

A lubrificação pode ser definida como um processo através do qual “o atrito e o desgaste entre duas superfícies sólidas, em movimento relativo, podem ser significativamente diminuídos pela interposição de um lubrificante entre eles”.²³ A introdução do lubrificante (que pode ser de natureza sólida, líquida ou gasosa) promove a formação de um filme separador das duas superfícies, de forma a que a resistência ao movimento entre o filme e cada uma delas seja menor do que a resistência original entre as duas superfícies. É igualmente condição necessária

(e óbvia), que o lubrificante não provoque a ruína das superfícies solicitadas. A FIG. 3 apresenta uma possível classificação dos modos de lubrificação²³.

No que respeita à lubrificação com fluido sob pressão são apresentadas quatro modalidades diferentes, onde o contacto entre as superfícies sólidas é evitado. Na lubrificação hidrostática, o lubrificante é inserido sob pressão enquanto que na lubrificação hidrodinâmica, elastohidrodinâmica e na lubrificação por película pressurizada, a pressão no lubrificante é criada espontaneamente pelo movimento relativo entre os dois corpos.²³

Na lubrificação por contacto sólido, existe interacção entre as asperidades das duas superfícies, ocorrendo assim (ao contrário da lubrificação utilizando fluidos) contacto efectivo entre os sólidos.

No caso dos anéis vedantes, o modo de lubrificação que em geral prevalece é a lubrificação hidrodinâmica. Neste regime, o movimento relativo entre as duas faces (com velocidade relativamente elevada) provoca o aparecimento automático de um filme fino que as mantém afastadas.²³

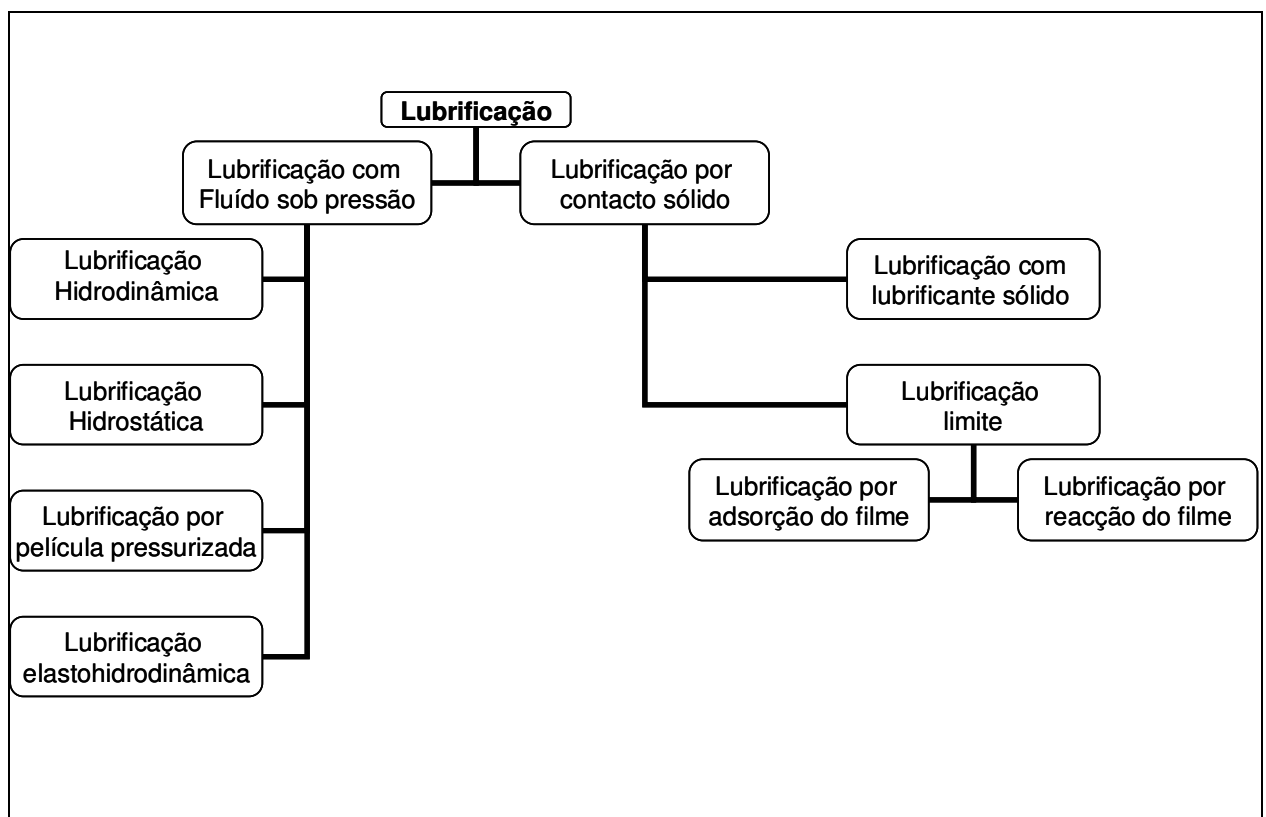


FIG. 3: Mecanismos de Lubrificação²³

1.4.4 Mecanismos de Desgaste

A fragilidade dos materiais cerâmicos é devida à natureza das suas ligações, iónicas e covalentes, sendo o tipo de mecanismo usualmente apontado como responsável pelo desgaste mecânico de materiais frágeis a fractura.^{27, 28, 29} O mecanismo de fractura pode ser dividido em várias categorias dependendo do tipo de material e das condições em que o desgaste ocorre. Quando a pressão de contacto entre asperidades é elevada, ou quando em presença de partículas de dureza elevada, o mecanismo de fractura que governa é geralmente o aparecimento de fissuras seja lateral, ou radialmente.^{30, 31, 32}

A literatura aponta igualmente outro tipo de mecanismos de desgaste que podem frequentemente ter lugar em materiais cerâmicos, como sejam a deformação plástica.²⁶ No caso da alumina na sua forma policristalina (vulgarmente designada por safira), tal como em outros cerâmicos, é necessária a presença de temperaturas elevadas para que a deformação plástica possa ocorrer dado que os sistemas de escorregamento da safira, estão disponíveis apenas para temperaturas superiores a 1000°C (nomeadamente para o caso dos planos basais, sendo que o escorregamento segundo os planos prismáticos só se torna possível a partir de 1800°C), sendo que durante breves instantes ou a temperatura local na zona de contacto das asperidades ou a pressão de contacto entre as mesmas é necessariamente muito elevada.

Outros mecanismos referenciados como sendo responsáveis pelo desgaste em materiais cerâmicos são o desgaste induzido por fadiga, o desgaste induzido por reacção química e o desgaste por adesão, sendo que vários destes mecanismos têm lugar apenas sob um determinado número de condições específicas como, por exemplo, um determinado valor de carga, a uma velocidade específica por um período de tempo fixo. Em suma, o mesmo material pode apresentar diferentes mecanismos de desgaste, consoante o conjunto de condições em que este ocorre.³⁰

O desgaste é um processo dinâmico sendo que (como foi anteriormente referido) existem diversos mecanismos envolvidos. Esta diversidade de mecanismos (por vezes contraditória), sugerida pelos diversos autores, resulta do

facto de o processo de remoção de material nos cerâmicos, quando existe tribocontacto, ser largamente dependente das propriedades intrínsecas dos materiais (tenacidade à fractura, dureza, módulo de Young, coeficiente de expansão térmica, peso específico, etc.), dos parâmetros operacionais (carga, velocidade, tempo, temperatura, geometria de contacto, etc.) e da microestrutura e defeitos do material (tamanho de grão, porosidade, tensões residuais, microfissuras, etc.).³⁰

No caso específico da alumina, em testes do tipo esfera no plano, verificou-se que para cargas muito baixas (ou seja, para baixas pressões de contacto) não se verifica qualquer tipo de desgaste existindo apenas deformação elástica. O aumento progressivo da carga (i.e. da pressão de contacto), implica o aparecimento de deformação plástica derivada do limitado movimento das deslocações e do aparecimento de maclas. No regime suave de desgaste, a deformação plástica é o mecanismo preferencial que controla o desgaste da alumina,^{30, 3} pois apesar da natureza iónica e covalente das ligações da alumina a concentração de tensões na superfície tribológica, pode resultar em deformação plástica originando a acumulação de deslocações. As tensões localizadas nas extremidades das asperidades são superiores ao limite de plasticidade do material, dando origem a deslocações e maclas na superfície de contacto e na subsuperfície, provocando o aparecimento de fissuras submicrométricas. Quando estas intersectam outras fissuras da mesma natureza, fronteiras de grão ou superfícies livres, são criadas pequenas partículas que são posteriormente esmagadas e removidas entre as superfícies de contacto, originando partículas de desgaste. O facto de a transição de regime (de suave para severo) ser dependente do tempo, está relacionado com o aparecimento de fissuras provocado pela acumulação de deslocações numa posição inferior ao tribocontacto. Além do acima mencionado, outro factor que pode contribuir para esta dependência são as mudanças observáveis na morfologia superficial, causadoras de um aumento da pressão de contacto entre as asperidades. À medida que a pressão de contacto aumenta, a remoção de material tem como principal causa o aparecimento de microfissuras (com tamanhos da ordem do tamanho de grão). Para uma carga de 20N, uma velocidade de $0,023\text{ms}^{-1}$ e

240min de ensaio, usando água como lubrificante, verificou-se que a superfície de contacto da alumina apresenta algum arrancamento de grão e uma grande quantidade de microfissuras (com tamanhos inferiores ao tamanho de grão). Quando ligadas às zonas facetadas das fronteiras de grão, estas microfissuras geram partículas de desgaste, originando uma situação de desgaste por abrasão a três corpos, estando sujeitas a elevadas pressões de contacto e sendo transportadas pelo fluido de trabalho (no caso em questão a água). Aumentando a velocidade de deslizamento e a carga aplicada para $0,038\text{ms}^{-1}$ e 29N respectivamente e mantendo a água como fluido de trabalho, a superfície de desgaste apresenta fractura intergranular, transgranular e arrancamento de grão. O mesmo se verifica no caso em que a parafina é utilizada como lubrificante, mas apenas para valores de $V=0,383\text{ms}^{-1}$ e $L=157\text{N}$. O mesmo ensaio realizado a seco apresentou as mesmas evidências finais para valores de V e L substancialmente inferiores, como de resto seria de esperar ($V=0,017\text{ms}^{-1}$ e $L=78\text{N}$).³⁰

Os ensaios de desgaste acima mencionados, podem ser complementados com testes de indentação. A análise conjunta dos diferentes ensaios, leva à conclusão de que as modificações (ruína) superficiais decorrentes da remoção de material durante o processo de tribocontacto, resultam de uma resposta do material às pressões de contacto (ensaio de desgaste) e à profundidade de penetração (indentação). O aumento da pressão de contacto ou da profundidade de penetração – a reacção do material é análoga – das partículas de desgaste, provoca, logicamente, um aumento da ruína causada nos corpos em contacto. Apesar de os mecanismos de desgaste nos materiais cerâmicos serem maioritariamente dominados por processos de fractura, podem existir reacções triboquímicas responsáveis pela moderação da distribuição de tensões através da formação de uma camada de reacção.³⁰

Muitos cerâmicos apresentam uma transição de regime de desgaste (de suave para severo), para um determinado valor crítico de carga, sendo este dependente do material e de outras condições operacionais (tempo, velocidade de desgaste e meio envolvente). A transição de regime é caracterizada por um aumento de desgaste, que pode atingir várias ordens de grandeza, surgindo

igualmente associada ao aparecimento da fractura frágil à superfície.^{27, 28, 29, 33} Normalmente, no regime severo, a taxa de desgaste específico é superior a $10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$.³³

O regime suave de desgaste, é caracterizado pelo facto de as superfícies de desgaste se apresentarem mais polidas do que anteriormente ao início do processo. No entanto, frequentemente são observáveis pequenas delaminações (tais como, microdelaminações devidas a abrasão ou desgaste diferencial entre os grãos), apesar de não existir fractura (pelo menos significativa) neste regime. O facto de se poder verificar actividade das deslocações, não é crível que tenha qualquer efeito no controlo da taxa de desgaste, visto encontrar-se confinada à região abaixo dos sulcos provocados pela abrasão.³³

1.4.5 Partículas de Desgaste e Tribofilmes

Podem aparecer dois tipos de partículas de desgaste. Sob a forma de empastelamentos, ou sob a forma de pequenos rolos dispersos de forma aleatória. Os primeiros representam a maior parte das partículas de desgaste, localizando-se essencialmente nas zonas de contacto mais intenso. A película formada é geralmente amorfa, podendo ser constituída por hidróxido de alumínio, ou compostos similares.³³

O segundo tipo de partículas acima mencionado foi observado por diversos autores,^{34, 35, 22} não só na alumina, mas também em outros cerâmicos (óxidos e não óxidos). É suscitada a hipótese de terem um efeito positivo, diminuindo o desgaste, desde de que associados a baixas taxas de desgaste, sendo igualmente sugerido que possam comportar-se como indutores de baixa atrito entre as superfícies de contacto. Os rolos apresentam estrutura amorfa, sendo em muitos aspectos semelhante aos filmes amorfos presentes na superfície dos cerâmicos. Assim, é muito provável que tenham origem na remoção do tribofilme amorfo, adquirindo a sua forma ao se enrolarem sobre si próprios devido às tensões residuais presentes no filme. Estas são originadas pelo facto de o filme aderente ao substrato ser, na realidade, um produto de transformação do

substrato, existindo portanto tensões entre eles (filme e substrato) decorrentes do diferente tamanho da subestrutura física.³³

Os tribofilmes anteriormente referidos diferem substancialmente, no que respeita à sua influência no processo de desgaste e à maneira como se formam, dos filmes das camadas compactadas formadas a partir de partículas de desgaste presentes na superfície de desgaste. Assim, enquanto estas últimas têm normalmente um efeito de redução da taxa de desgaste e do coeficiente de atrito, os tribofilmes mencionados em primeiro lugar estão normalmente associados a taxas de desgaste relativamente altas, em processos onde geralmente está presente uma grande quantidade de partículas de desgaste, originados por fractura, que são posteriormente “moídos”, por atrito, entre as superfícies.^{33, 36}

As camadas compactadas a partir de partículas de desgaste apresentam, na maior parte dos casos, carácter cristalino e, frequentemente, nanocristalino sendo este facto apontado como o mais do que provável responsável pelas propriedades redutoras do desgaste que este tipo de camadas apresenta.³³

1.4.6 Transição de Regime

A transição de regime de desgaste na alumina é, à semelhança de outros materiais cerâmicos, dependente da carga aplicada. Esta transição delimita a passagem de um regime suave para um regime dominado pela fractura. A existência de mapas de transição regime de desgaste,^{27,29,37,38} permite quantificar o efeito não só da carga mas também da velocidade de deslizamento na transição, que implica o aparecimento de um regime com predominância da fractura intergranular. No caso da alumina esta transição, para além da carga e da velocidade, depende igualmente do tempo. Ensaio pino-disco de alumina contra Mg-PSZ, mostram a transição de regime após uma distância percorrida de 50km, quando o ensaio é realizado sem lubrificação.^{33, 39} Utilizando água como lubrificante, o que se verifica é que após se atingirem as condições estacionárias, o coeficiente de desgaste se mantém até ao final do ensaio (com uma distância

total percorrida de 300km). A transição depende largamente do tamanho de grão, sendo que a sua diminuição provoca um aumento do tempo para a transição.³³

1.4.7 Influência do Meio Envolvente e Formação de Filmes de Hidróxido de Al

O atrito e o desgaste de materiais cerâmicos são fortemente afectados pelo meio envolvente. A sua influência pode, segundo Sasaki e Pethic⁴⁰ ser dividida em três níveis: i) o efeito de lubrificação causado pela formação de uma camada de adsorção, ii) a alteração das propriedades mecânicas ao nível da superfície causada por efeitos químico-mecânicos e iii) a formação de um produto de reacção triboquímico na superfície de deslizamento.

Os efeitos químico-mecânicos são apontados como um fenómeno crucial no controlo da tribologia de materiais cerâmicos, dada a sua grande afinidade com aplicações industriais. Estes efeitos são conhecidos como efeito de Westwood, Joffe, Rehbinder, etc.⁴⁰

O efeito de Rehbinder é provavelmente aquele de maior importância e é derivado do fenómeno de adsorção física. A adsorção física de espécies numa superfície sólida é um tipo de interacção superficial relativamente fraco. Consiste na adsorção de uma molécula como, por exemplo, uma molécula diatómica como seja o O₂. Neste caso, ambos os átomos da molécula de oxigénio podem ligar-se a uma superfície previamente contaminada. No entanto, a quantidade de energia necessária para quebrar a ligação é bastante baixo, pois as forças normalmente envolvidas são forças de Van der Waals. No caso em que a energia requerida na interacção é inferior a 10Kcal.mol⁻¹, está-se na presença de interacção física, sendo que para valores superiores o processo é apelidado de adsorção química.²³

A estrutura electrónica das moléculas adsorvidas condiciona a força da adsorção física. As moléculas polares, em que ocorre variação da carga eléctrica ao longo da molécula, tendem a adsorver perpendicularmente à superfície.

O efeito de Rehbinder propriamente dito, consiste na redução do módulo de Young e da tensão de cedência quando em presença de um filme adsorvido,

tendo por consequência a diminuição da tensão desenvolvida aquando dos choques entre asperidades. No caso específico da fase de rodagem de duas superfícies “novas”, o desgaste das asperidades em excesso processa-se de forma mais suave.

Ensaaios realizados em condições semelhantes com diversos meios (metanol, acetona, benzeno, *n*-hexano e soluções aquosas com diferente pH ajustado com HCl e NaOH,), resultaram, logicamente, em diferentes valores de coeficiente de atrito e de taxa de desgaste. Paralelamente, a microdureza foi igualmente medida, igualmente com valores distintos dependendo do meio em questão. O hexano apresenta os maiores valores de μ , situando-se o benzeno no extremo oposto, na superfície do qual se observou a formação de um produto de reacção tribo-química. Verifica-se uma relação directa entre estes valores e os obtidos nos ensaios de microdureza, considerando os autores, que os efeitos do meio envolvente sejam controlados pelo fenómeno da adsorção. No respeitante às diversas soluções aquosas, não são observáveis alterações no que à microdureza diz respeito. No entanto, μ como W , mostram-se bastante dependentes do valor de pH. O coeficiente de atrito atinge o seu valor máximo para pH=7 (água destilada pura) diminuindo gradual e, aparentemente, linearmente na direcção dos extremos (pH=1 e pH=13). A taxa de desgaste apresenta resultados diametralmente opostos: o menor valor encontra-se para pH=7, aumentando no sentido dos extremos.⁴⁰ Resultados semelhantes foram obtidos em estudos levados a cabo de forma similar, em que sob as mesmas condições de ensaio se realizaram testes pino-disco variando o pH do meio envolvente, surgindo, no entanto, um dado novo: o aparecimento de um pico na relação W/pH para de pH \approx 8.^{41, 42, 43} Este pico é coincidente com o valor de pH para o qual o potencial zeta (ZP) da alumina é nulo, ou seja, o ponto isoeléctrico (IEP). A significância prática deste ponto é a rede superficial apresentar carga nula, sendo que, no caso da alumina, ZP é negativo quando pH>8 e positivo quando pH<8.⁴¹ É sabido que quanto mais próximo o ZP se encontrar de zero, maior será a tendência das partículas para se aglomerarem, ao passo que para valores mais afastados (sejam negativos ou positivos) as forças repulsivas entre as partículas (devidas à similaridade entre cargas) promovem a sua dispersão.

Quando solicitada tribologicamente, a alumina tem tendência para a formação de filmes de hidróxido de alumínio, dependendo a reactividade e os produtos de reacção (e o seu posterior comportamento) do pH do meio. Nas superfícies dos óxidos metálicos, existe, normalmente, uma elevada densidade de grupos hidroxilo, passíveis de reagir tanto com iões H^+ como com iões OH^- , consoante o valor de pH e, conseqüentemente, também o grau e a polaridade da carga superficial resultante dependem do pH. Em termos práticos, esta maior reactividade traduz-se pelo incremento da solubilidade da alumina no meio, o que explica o aumento da taxa de desgaste verificada quando o pH se afasta do valor coincidente com o IEP (neste caso 8). Ao contrário dos resultados nos extremos, a explicação para o aparecimento de um pico (W elevado) quando $pH=8$ (e para valores próximos de 8) não está relacionada directamente com o pH, ou seja, com a solubilidade da alumina. Neste caso, a ausência de forças repulsivas provoca, devido à acção de forças de Van der Waals, uma aglomeração das partículas de desgaste e a sua adsorção à superfície da amostra. Como resultado, a taxa de desgaste e o coeficiente de atrito aumentam. A validade da explicação é atestada pelo idêntico comportamento de uma amostra em que um desfloculante (Dolapix) é adicionado à alumina. O que se observa é um deslocamento do IEP para um valor de pH ligeiramente superior a 6. As duas curvas (ZP Vs pH e W Vs pH) são igualmente deslocadas para a esquerda nos respectivos gráficos, observáveis na FIG. 4.⁴¹

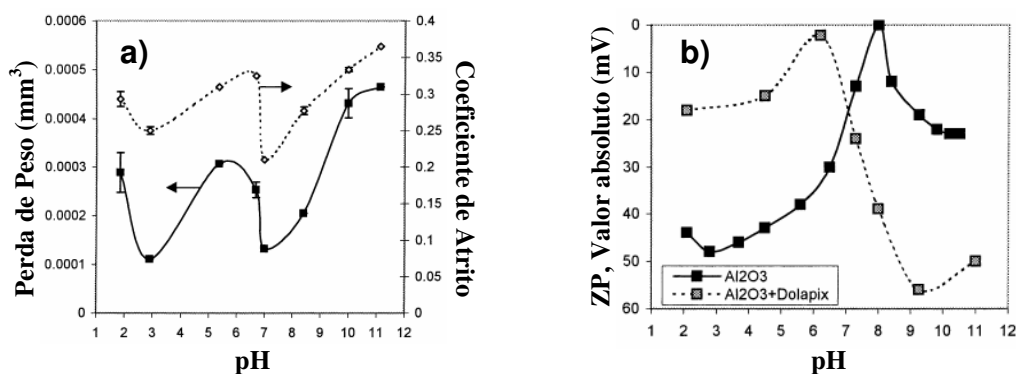


FIG. 4: W e μ Vs pH a) e ZP Vs pH, para Al_2O_3 com e sem Dolapix b)⁴¹

1.4.8 Tamanho de Grão, Fronteiras de Grão, Segundas Fases e Porosidade

Existem diversos estudos publicados tendo como objecto a influência do tamanho de grão, G , no comportamento tribológico da alumina. Apesar das condições experimentais poderem diferir consoante os trabalhos, é praticamente consensual que quanto menor for o tamanho de grão e mais estreita for a sua distribuição, melhor será o desempenho do material quando solicitado tribologicamente, aumentando assim a sua resistência ao desgaste.^{44, 45}

Segundo Doğan e Hawk,⁴⁶ a influência do tamanho de grão no desempenho tribológico de materiais cerâmicos ricos em alumina, decorre do aparecimento de forças internas de tracção nas fronteiras de grão derivado à expansão térmica anisotrópica dos grãos de alumina. Este efeito é potenciado com o aumento do tamanho de grão de acordo com a relação de Hall-Petch, traduzida na expressão seguinte, Eq. 7:⁴⁷

EQ. 7: Equação de Hall-Petch

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{K_y}{\sqrt{d}}$$

onde, σ_y é a tensão de cedência, σ_0 representa uma tensão de fricção oposta ao movimento das deslocações ou uma tensão interna, K_y , é o chamado declive de Hall-Petch, sendo uma medida da resistência da fronteira de grão à transferência de deslizamento e d o diâmetro do grão.

As forças internas residuais de tracção são responsáveis pela redução local da tenacidade à fractura nas fronteiras de grão, aumentando assim a susceptibilidade para a remoção de material quando existem condições propícias à ocorrência de desgaste. No estudo referido em,⁴⁶ testes realizados com aluminas idênticas diferindo apenas no tamanho de grão, ($G \leq 5\mu\text{m}$ para o mais fino, $5\mu\text{m} \leq G \leq 20\mu\text{m}$ para o intermédio e $G \geq 20\mu\text{m}$, para o maior tamanho) verificaram-se aumentos no coeficiente de desgaste entre 50 e 105%.

Os resultados anteriormente mencionados foram obtidos em ensaios pino-disco realizados sem qualquer tipo de lubrificação. No entanto, a principal conclusão (aumento do desgaste com o aumento do tamanho de grão), é

corroborada por estudos efectuados sobre ensaios com lubrificante. Anya,⁴⁸ apresenta resultados nesse sentido, alargando as observações e conclusões a outros materiais e citando outros autores,⁴⁹ cujas conclusões indiciam a mesma tendência independentemente da classe ou tipo de material. Miranda-Martinez et al citado por Anya⁴⁸ e Wooton et al⁵⁰ descrevem a dependência da taxa de desgaste do tamanho de grão, através de duas possíveis relações do tipo αG e $\alpha G^{-1/2}$, sendo que ambas apresentam boa correlação com distribuições estreitas de G e $G > 2\mu\text{m}$, ao passo que para distribuições mais largas (em que $G < 2\mu\text{m}$ e $G > 2\mu\text{m}$), é a última destas relações a única a apresentar resultados satisfatórios. A discrepância entre os dois modelos resulta do facto de, segundo Davidge et al⁴⁹ e Miranda-Martinez citado por Anya,⁴⁸ os mecanismos de desgaste nos dois casos ($G < 2\mu\text{m}$ e $G > 2\mu\text{m}$) serem divergentes. A dependência da taxa de desgaste W com G e $G^{-1/2}$ pode ser vista nos gráficos da FIG. 5.⁵¹ O autor afirma ainda a existência, supracitada, de dois mecanismos de desgaste, consoante o tamanho de grão. Para valores superiores a $3\mu\text{m}$, o mecanismo dominante de remoção de material é o arrancamento de grão, sendo que para valores inferiores a $G \approx 2\mu\text{m}$, a deformação plástica e a remoção química de material, se apresentam como mecanismos de maior importância.

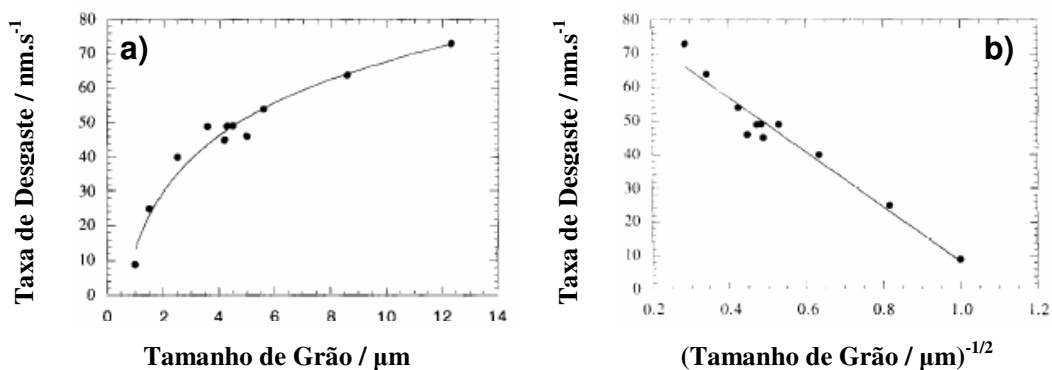


FIG. 5: W como função de G a) e de $G^{-1/2}$ b)⁵¹

Apesar de a grande maioria dos trabalhos publicados apontarem para o aumento da taxa de desgaste com o aumento do tamanho de grão, encontram-se publicações apontando no sentido contrário. Ensaio pino-disco realizados em vários espécimes de alumina sinterizada, variando somente o tamanho de grão (prolongando o tempo de sinterização de forma a obter maiores valores de G),

resultaram em desempenhos superiores para amostras com maior tamanho de grão, apresentando menor perda de peso após os testes.⁵² A explicação avançada baseia-se no facto de, segundo o autor, o comportamento tribológico da alumina ser controlado pelas fronteiras de grão. Assim, um tamanho de grão superior, implica menor densidade de fronteiras de grão e consequentemente uma redução de fluxo e de microfissuras. O aumento da carga e da velocidade de deslizamento, é responsável pelo aparecimento do fenómeno de pseudo-fragilidade, devido ao calor gerado por atrito que induz um maior rearranjo das partículas, eliminando parte da tensão residual acumulada nas fronteiras de grão, tendo como derradeira consequência a redução do aparecimento de microfissuração. Ainda assim, as fronteiras de grão continuam a ser o principal responsável pela falha do material sob carregamento cíclico. Afirma-se ainda que, normalmente, num limite de grão que esteja sob uma menor tensão, a microfissuração originada é menor e por isso o desempenho do material é melhor quando parâmetros como a carga, a velocidade de rotação ou (num grau muito mais reduzido) o número de ciclos, aumentam consideravelmente a temperatura instantânea a nível local. Finalmente, é sugerido que na alumina para aplicações de engenharia, as partes destinadas a suportar cargas tribológicas devem ser concebidas de forma a que a sua superfície ou camada exterior possua elevado tamanho de grão, enquanto que o corpo da peça deve ser constituído por grãos de tamanho inferior aumentando assim a resistência do material (resultante das superiores propriedades mecânicas) à carga aplicada.⁵²

Para além do tamanho de grão e das fronteiras de grão, outros parâmetros microestruturais têm influência no processo de desgaste, tais como a presença de segundas fases ou a porosidade. Esta última é apontada como tendo efeitos negativos na resistência ao desgaste, factos observados experimentalmente, mas cuja explicação é omissa.^{46, 48}

Segundo Cho et al, citado por Doğan e Hawk,⁴⁶ materiais contendo elevado teor de alumina (da ordem dos 99,5%), possuem uma fase vítrea residual nos limites de grão, passível de desvitrificar seja no arrefecimento a partir das temperaturas de sinterização, seja após posterior exposição a elevadas temperaturas. Às tensões internas – originadas essencialmente devido à

expansão térmica e ao desajustamento elástico – durante o processo de cristalização, crescem aquelas resultantes da expansão térmica anisotrópica da matriz de alumina. Devem, então, ser igualmente consideradas as características de expansão da fase vítrea residual, sendo que Doğan et al, citado por Doğan e Hawk,⁴⁶ afirma que a composição do vidro nos limites de grão em cerâmicos de elevado teor em alumina, determina onde as tensões nesses mesmos limites são de tracção ou de compressão e, conseqüentemente, se o tipo de fractura é inter ou intragranular.

Apesar de a variação observada no comportamento ao desgaste não ter a extensão daquela induzida por (grandes) variações do tamanho de grão, as características de ordem química e microestrutural das fronteiras de grão, influenciam significativamente a taxa de desgaste dos cerâmicos contendo elevado teor de alumina e fase vítrea. Tratamentos térmicos efectuados em cerâmicos contendo 94% e 96% de alumina (amostras obtidas por sinterização na presença de fase líquida), com uma temperatura de 1100°C, não apresentaram alterações mensuráveis na forma nem no tamanho de grão. No entanto, o desgaste abrasivo destes materiais aumenta cerca de 45%, quando comparado com o sofrido por materiais apenas sinterizados. As tensões produzidas devido à expansão térmica e ao desajustamento elástico, resultantes da cristalização de diversas segundas fases nas fronteiras de grão ou pelo desajustamento criado na expansão com a fase vítrea residual, são ambas apontadas como possíveis explicações para o decréscimo da taxa de desgaste. Apesar de estas tensões por si só não serem suficientes para provocar microfissuração na alumina quando esta não se encontra sob a acção de tensões externas, têm no entanto a capacidade de agravar os danos quando em conjunto com essas mesmas tensões, decorrentes do processo de desgaste.⁴⁶

Uma alumina semelhante à anteriormente mencionada (94%) após submetida a um tratamento térmico com $T=1300^{\circ}\text{C}$, apresentou uma diminuição na resistência ao desgaste por abrasão, ainda que menor do que aquela tratada a 1100°C. O autor afirma que neste caso a menor performance do material não se ficou a dever à cristalização extensiva nas fronteiras de grão, mas sim a uma alteração composicional da fronteira de fase vítrea responsável pela diminuição

da sua capacidade de absorção de tensões geradas pelos desajustamentos decorrentes da expansão térmica. Quando a fase vítrea apresenta na sua composição um elevado teor de elementos alcalino-terrosos, tal como acontece na alumina sinterizada e sem tratamentos posteriores, o seu ponto de amolecimento é relativamente baixo. Assim, durante o arrefecimento, o vidro tem capacidade de absorver (por fluxo viscoso) uma grande parte das tensões internas geradas antes de atingir o ponto de amolecimento. A cristalização parcial da fronteira vítrea provoca a depleção dos elementos alcalino-terrosos presentes no vidro fundido, dando origem a um vidro residual de aluminossilicato com um ponto de amolecimento mais elevado e consequentemente com menor capacidade de absorção de tensões. As tensões à temperatura ambiente criadas no arrefecimento de um material multifásico são proporcionais ao desajustamento na expansão e à gama de temperaturas à qual as tensões se desenvolvem, o que significa que as tensões residuais internas que se encontram na alumina tratada a 1300°C são potencialmente mais elevadas. Assim, o autor conclui que a optimização da resistência ao desgaste abrasivo, no caso de existirem segundas fases nos limite de grão, estas devem ser amorfas e com elevado teor de elementos alcalino-terrosos, de forma a reduzir o ponto de amolecimento. Para temperaturas superiores a 1000°C é necessário ter em conta o potencial de cristalização da fronteira vítrea, capaz de prejudicar a resistência ao desgaste abrasivo.⁴⁶

2. Materiais e Técnicas Experimentais

2.1 Preparação das Amostras

Tendo em vista a realização dos ensaios tribológicos previstos no presente trabalho, assim como a caracterização mecânica, química e estrutural da alumina produzida, foram produzidos dois tipos de amostras em condições de processamento análogas, diferindo apenas quanto à sua forma final: anéis com diferentes diâmetros internos para ensaios tribológicos (consoante a sua posição nos ensaios – superior ou inferior) e discos para caracterização mecânica, química e estrutural. Estes discos foram usados, na sua forma original, na determinação do módulo de Young e da rugosidade, sendo posteriormente seccionados em barras paralelepípedicas, com objectivo de determinar a resistência à flexão, servindo igualmente para medições de dureza e tenacidade.

A sequência de processamento das amostras acima referidas pode ser dividida em quatro etapas fundamentais: preparação das matérias-primas, conformação (prensagem), sinterização e acabamento superficial. Estas etapas encontram-se descritas nas secções subsequentes.

2.1.1 Preparação das Matérias-Primas Cerâmicas

Tendo em vista a obtenção da mistura de pó para a sinterização, preparou-se um lote contendo alumina (Alcoa CT3000), 2,5% (em peso) de óxido de magnésio (funcionando como aditivo de sinterização), 0,6% (em peso) de um agente desfloculante de natureza polimérica (*dolapix*) e 30% (em peso) de água destilada. As percentagens ponderais dos diferentes constituintes dizem respeito ao peso de alumina e não ao peso final da mistura. O teor de líquido escolhido garante o controlo da viscosidade da suspensão evitando que a contaminação seja superior a 0,5 % em peso.

Para promover a sua homogeneização, a redução granulométrica dos pós (redução dos tamanhos médios iniciais) e a dispersão dos aditivos de sinterização, o

composto foi misturado durante 24 horas num vaso misturador juntamente com esferas de alumina de diferentes tamanhos, recipiente que é posto em rotação. Após este processo procedeu-se à secagem em estufa WTB-Binder 0-300°C a 80°C durante aproximadamente 12 horas.

A mistura já seca foi peneirada numa malha com abertura de 100µm, de forma a conseguir a sua desaglomeração. Durante o processo, o tamanho máximo dos aglomerados é controlado, evitando-se assim efeitos indesejáveis que poderiam ocorrer durante o processo de sinterização. Previamente à prensagem, a eliminação dos resíduos orgânicos presentes na mistura, foi conseguida por calcinação em forno tubular Termolab, com controlador digital Shimaden FP 21. A queima foi realizada num cadinho de alumina, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, seguindo-se um patamar de 2 horas a 400°C e posterior arrefecimento natural.

2.1.2 Densificação

2.1.2.1 Conformação – Prensagem

A densificação das amostras foi efectuada de acordo com a seguinte sequência de procedimentos: pré-conformação (prensagem uniaxial), prensagem isostática e sinterização. Nesta secção, descrevem-se os dois primeiros procedimentos, ambos relativos à prensagem, deixando-se para a secção seguinte a descrição do processo de sinterização.

A pré-conformação dos anéis e discos foi conseguida através de prensagem uniaxial utilizando-se para tal uma prensa Carver, 11ton, sendo aplicada uma pressão de 10MPa durante aproximadamente 2 minutos para cada um dos provetes. Os moldes que serviram ao processo são compostos por matrizes de aço inoxidável e matrizes e machos de grafite que, devido ao seu poder auto-lubrificante, simplificam a tarefa de desmoldagem. Para conseguir os dois tipos de anéis, utilizaram-se uma matriz de grafite com 57mm de diâmetro interno em conjunto com um macho de 43mm, para produzir os anéis de maior diâmetro interno

(posteriormente utilizados como anel superior nos ensaios tribológicos), sendo que no caso dos anéis com menor diâmetro interno (vedantes inferiores nos ensaios) se utilizou uma matriz de grafite com 60mm de diâmetro interno e um macho com 40mm. Esta mesma matriz foi usada sem macho interno para a prensagem de discos para caracterização mecânica e microstrutural. As matrizes e machos utilizadas na prensagem dos anéis destinados a ser utilizados como vedantes rotativos (superiores) nos ensaios anel sobre anel podem ser observados nas FIG. 6 a) e b), respeitando a FIG. 6 c) ao sistema utilizado para a prensagem dos discos para caracterização mecânica. O sistema de moldação dos anéis inferiores (estáticos) é idêntico ao apresentado para os anéis superiores, diferindo apenas quanto aos diâmetros (interno e externo). Na FIG. 6 d), pode ver-se a prensagem de um anel utilizando o material e o equipamento anteriormente referidos.

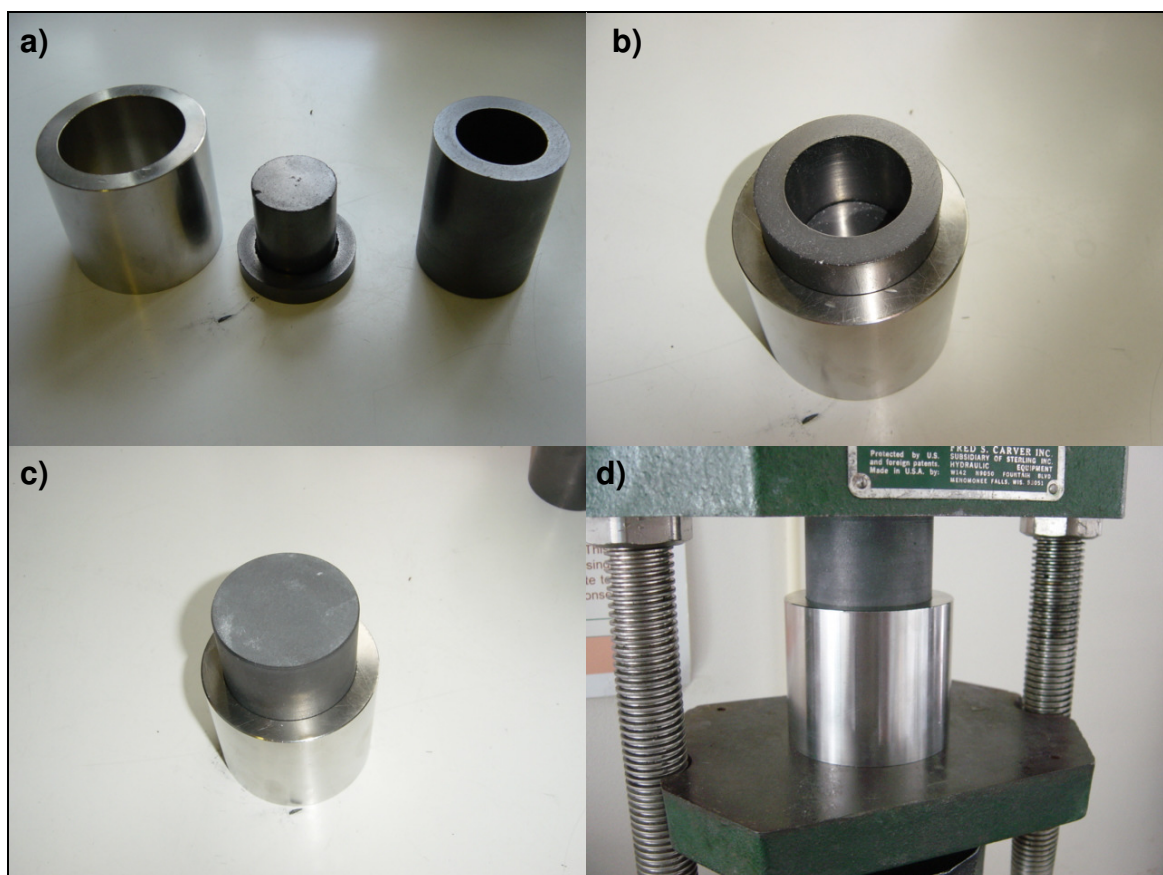


FIG. 6: Moldes para prensagem de anéis a) e b) e discos c).
Prensagem de um anel d)

Tendo em vista a sua consolidação, os anéis já conformados foram introduzidos em mangas de látex, em sistema de vácuo, procedimento preparatório (obviando o contacto entre os provetes e o óleo de prensagem) para a prensagem isostática a frio. Nesta operação, foi utilizada uma prensa Autoclave Engineers, 3500kg/cm^2 , sendo os discos e anéis submetidos a uma pressão na gama 150-170MPa, durante aproximadamente 30 minutos.

2.1.2.2 Sinterização

A sinterização efectuou-se num forno tubular Termolab, ao ar. Fez-se variar a velocidade de aquecimento de forma a concluir acerca da sua influência na densidade final das peças, tentando-se obter o maior grau de densificação possível. As velocidades de aquecimento utilizadas foram de 2,0, 8,75 e $20,0^\circ\text{C/min}$. A temperatura de sinterização (1600°C), o tempo de patamar a essa temperatura (1 hora) e a velocidade de arrefecimento (arrefecimento natural) foram condições constantes nos três tipos de ciclo.

Foi experimentado um quarto ciclo, com velocidade de aquecimento de 20°C/min e tempo de patamar de 1 hora, no qual se elevou a temperatura de sinterização para 1650°C tentando-se com isso um aumento da densificação. Verificou-se que os anéis de maior diâmetro interno apresentavam fracturas transversais ao longo da totalidade da sua secção recta, tornando inviável a sua utilização.

2.1.3 Acabamento Superficial

Tanto a microscopia electrónica de varrimento (SEM), como os ensaios tribológicos exigem cuidados especiais no acabamento superficial. Os ensaios para determinação da resistência à flexão requerem igualmente superfícies bem polidas. Neste caso, o interesse do polimento reside em obter uma superfície o mais lisa possível, minimizando-se assim a probabilidade de existência de defeitos superficiais que possam contribuir para a iniciação da fractura, o que resultaria num

valor de resistência à flexão mais reduzido. Dado que a fractura tem início nas faces em contacto directo com os apoios da máquina de ensaios, apenas se poliram duas faces (obviamente paralelas) em cada barra. O processo de acabamento (rectificação/desgaste e polimento) dos anéis destinados aos ensaios tribológicos, ficou a cargo da empresa Durit, S.A..

As amostras destinadas aos ensaios de resistência à flexão foram preparadas a partir de discos sinterizados, sendo estes seccionados em pequenas barras, de forma paralelepípedica, com dimensões aproximadas de $3 \times 3 \times 25 \text{ mm}^3$. Na operação foi utilizado um disco diamantado ($63 \mu\text{m}$, Winter-D126C90BZ456), numa rectificadora Jones&Shipman-540 de mesa plana horizontal, sob fluxo de emulsão de óleo de corte em água. O desbaste foi realizado na mesma máquina, com mó diamantada. O polimento foi efectuado em três fases: inicialmente, empregou-se uma suspensão contendo partículas de diamante (Diamit, Diamond Suspension, $15 \mu\text{m}$), polindo-se as amostras numa polideira Kemet 15, durante aproximadamente 5min em cada uma das faces. Numa fase intermédia, usou-se uma polideira Metaserv Universal Polish conjuntamente com a suspensão anterior. O tempo de polimento foi igualmente de 5min. Na derradeira etapa foi utilizada a polideira anterior, alterando-se a suspensão de polimento (Syton, 20%). O tempo de polimento foi superior ao das etapas anteriores, dando-se por terminada a operação quando conseguido um aspecto espelhado e livre de imperfeições em todas as superfícies, variando este tempo entre 15 e 30min. Entre cada etapa do processo as amostras foram mergulhadas em acetona e limpas através de ultra-sons. Após o polimento, as arestas foram boleadas em prato diamantado de $30 \mu\text{m}$. No final do procedimento acima descrito, efectuou-se uma limpeza mais rigorosa em banho ultra sónico de acetona durante 15min, seguida de secagem em estufa a 60°C por 12 horas.

2.2 Caracterização Mecânica

2.2.1 Módulo de Young

O módulo de Young, E, permite obter informação acerca da relação tensão/extensão (no domínio linear elástico), do grau de porosidade e da

resistência mecânica. Existem vários métodos para a sua determinação de forma não-destrutiva, tais como o método de excitação por impulso (ou método da frequência natural), o método da ressonância e o método ultra-sónico. No caso em estudo, foi utilizado o primeiro destes métodos. Para tal, o provete é apoiado pelos nodos de vibração em flexão, sendo-lhe aplicado de seguida uma pancada seca. O provete é assim sujeito a uma vibração longitudinal contínua com frequência fundamental, sendo esta detectada por um transdutor e o seu valor determinado por um analisador de frequências.

O provete seleccionado para a determinação de E, foi um dos discos de alumina anteriormente mencionados (posteriormente cortados na forma de barras para os ensaios de flexão). O equipamento utilizado foi o sistema Grido Sonic-J.W. Lemmens (MK5-Industrial), com *software* EMOD Ver.9.17.- J.W. Lemmens. A partir da leitura das frequências, o *software* calcula o módulo de Young correspondente, sendo apenas necessária a introdução do peso e dos parâmetros dimensionais do provete (diâmetro e altura). No caso do provete utilizado (disco), o cálculo de E exige a medição da frequência com o provete sustentado pelos nodos de vibração em flexão e em torsão. Realizaram-se diversas medições, até se atingir um valor suficientemente reprodutível, no caso a obtenção do mesmo valor em 10 medições consecutivas.

2.2.2 Resistência à Flexão

Os ensaios de flexão, a 4 pontos, foram realizados numa máquina de ensaios mecânicos universal Shimadzu Autograph AG-IS 10kN. Este tipo de ensaios apresenta a vantagem (relativamente aqueles realizados a 3 pontos) de se aplicar um momento de flexão constante entre os dois pontos intermédios de aplicação da carga, evitando assim que a fractura seja forçada na posição média entre os apoios. Foram testados os provetes anteriormente referidos como “barras paralelipédicas”, sendo a distância entre apoios do provete de 25,3mm e entre cargas de 11mm. Definiu-se uma velocidade de deslocamento de carregamento

constante e igual a 0,5mm/min, tendo sido testadas dez amostras, pertencentes ao lote C.

O equipamento, para além da máquina de ensaios propriamente dita, é ainda constituído por um PC, dotado de *software* apropriado capaz de devolver os resultados finais da resistência à flexão, sendo apenas necessária a introdução dos parâmetros acima mencionados (distâncias entre apoios e cargas, velocidade de deslocamento de carregamento) e das dimensões (altura e espessura) dos provetes.

A equação seguinte (Eq. 8) permite calcular a resistência à flexão em 4 pontos. Esta é a expressão do módulo de ruptura em flexão tendo como base a teoria clássica de vigas para amostras de secção rectangular,

EQ. 8: Resistência à Flexão

$$\sigma_F = \frac{3(L_1 - L_2)F_{\max}}{2WT_1^2}$$

onde, σ_f é a resistência à flexão (Pa), L_1 é a distância entre os dois apoios do provete (m), L_2 a distância entre os dois pontos de aplicação das cargas no provete (m), F_{\max} a carga que corresponde à rotura (N), W a largura da secção rectangular do provete (m) e T_1 a espessura da barra (m).

2.2.3 Dureza e Tenacidade

Os ensaios de dureza foram realizados num durómetro Eseway (ESE tipo DVRB-M). Na superfícies polidas das amostras provenientes do ensaio de flexão efectuaram-se 5 indentações por barra, usando-se 4 amostras pertencentes ao lote C. Para o cálculo da dureza de Vickers, H_v , mediram-se as indentações recorrendo-se para o efeito a um microscópio óptico Zeiss possuindo *software* de análise de imagem (Quantimet 500+, Leica). A calibração do microscópio foi conseguida com régua micrométrica (Graticules). A tenacidade à fractura foi determinada através da medição das fracturas associadas às mesmas indentações. A dureza Vickers é calculada com base na seguinte expressão (Eq. 9):

EQ. 9: Dureza

$$H_V = 1,817 \times 10^{-2} \frac{F_i}{d_{di}^2}$$

onde, H_V é a dureza de Vickers em GPa, F_i a força de indentação em kgf e d_{di} a média dos comprimentos das duas diagonais de indentação em mm.

Partindo das mesmas indentações, foi possível determinar a tenacidade à fractura, tendo em conta dois modelos diferentes, traduzidos nas Eq. 10 e Eq. 11.

EQ. 10: Tenacidade à fractura; Eq. Empírica

$$K_{Ic} = 10^{y_{c/a}} Ha^{1/2} \left(\frac{H}{E} \right)^{-2/5}$$

A expressão anterior é a *expressão empírica universal*, e é independente do sistema de fendas. Nesta expressão K_{Ic} é a tenacidade à fractura, c é metade do comprimento entre extremidades de duas fendas colineares, a é metade do comprimento das diagonais de indentação, H a dureza, E o módulo de Young (com $E = E_0 e^{-b_E P} = E_0 e^{-b_E (1-\rho)}$, sendo E_0 o módulo de Young do material totalmente denso, b_E a constante de dependência exponencial, P a porosidade e ρ a densidade relativa) e $y_{c/a}$ uma função polinomial de $\log(c/a)$.

EQ. 11: Tenacidade à fractura;
Sistema de Palmqvist

$$K_{Ic} = 0,035 \left(\frac{c}{a} \right)^{-1/2} \left(\frac{H}{E \varphi_{H\sigma}} \right)^{-2/5} \left(\frac{Ha^{1/2}}{\varphi_{H\sigma}} \right)$$

A Eq. 11 é baseada no *sistema de Palmqvist* e é válida somente quando $0,25 \leq c/a \leq 2,5$. Nesta equação $\varphi_{H\sigma}$ é a razão entre a dureza e a tensão de cedência (aproximadamente 3) sendo a restante simbologia utilizada a mesma da equação anterior.

2.2.4 Topografia Superficial

Tendo como objectivo a caracterização topográfica superficial dos provetes, mediu-se a sua rugosidade. Utilizou-se para o efeito um rugosímetro Perthometer M1-Mahr. Os ensaios contemplaram 5 barras, sendo efectuados 5 varrimentos por

barra com diferentes percursos, todos no sentido longitudinal dos provetes. No respeitante aos anéis, efectuaram-se 3 varrimentos por anel (superior e inferior) antes dos ensaios tribológicos. Após os ensaios, realizaram-se diversos varrimentos segundo direcções tangenciais e radiais em zonas escolhidas aleatoriamente e 3 varrimentos em cada uma das direcções em três zonas específicas, identificadas como superpolidas. Foram registados os valores da rugosidade máxima, R_{\max} , altura a 10 pontos, R_z , e da rugosidade média, R_A . R_{\max} representa a profundidade máxima de uma asperidade e é definida como a diferença entre o seu ponto mais alto (“pico”) e o mais profundo (“vale”). R_z oferece uma indicação acerca da profundidade da rugosidade, através da distância média entre os 5 “vales” e os 5 “picos” mais pronunciados. Finalmente, R_A representa os desvios das asperidades relativamente à linha média do perfil de rugosidade, de modo a que as áreas superior e inferior à linha sejam iguais. É este o parâmetro mais importante, dado ser aquele que permite a melhor avaliação da aptidão de uma superfície para responder a solicitações de carácter tribológico.

2.3 Caracterização Química e Microestrutural

2.3.1 Densidade

Para a determinação da densidade dos diferentes lotes de alumina, tomou-se como base teórica o princípio de Arquimedes, aplicado através do método de imersão em líquido. Previamente, as amostras foram sujeitas a limpeza em banho ultra sónico de acetona e secagem em estufa (a 60°C durante aproximadamente 12 horas). De seguida, determinou-se a massa de cada amostra em seco, m_{ar} , e a massa de líquido deslocada devida à sua imersão, m_{et} , sendo estas medições realizadas em balança electrónica, Denver Instrument Company, 100A (sensibilidade até 10^{-4} g). O líquido utilizado foi etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) (densidade, $d_{et}=1,11\text{g/cm}^3$). A aplicação da expressão da Eq. 12, permite a obtenção da densidade calculada, d .

EQ. 12: Densidade

$$d=[m_{ar}/(m_{ar}-m_{et})] \times d_{et}$$

Para cada amostra, o valor final de d corresponde à média aritmética de cinco medições, somente efectuadas após estabilização no contacto entre a amostra e o líquido. A densidade relativa, ρ , resulta da razão entre d e a densidade teórica, d_t , sendo esta última a média ponderada das densidades teóricas dos constituintes presentes na alumina sinterizada (Al_2O_3 e MgO).

2.3.2 Microestrutura

Parte da preparação das amostras tendo em vista a realização de microscopia electrónica de varrimento (SEM), foi descrita na secção 2.1.3, quando se abordou o tema do acabamento superficial (desbaste e polimento), sendo este procedimento genérico, ou seja, similar para diversas fases da caracterização do material em estudo (ensaios de dureza e tenacidade, resistência à flexão, microscopia).

Para além das barras utilizadas em ensaios de flexão, observaram-se os anéis vedantes após realização dos ensaios tribológicos. As amostras foram fixadas em porta-amostras destinados à observação em SEM, usando-se para o efeito cianoacrilato de endurecimento rápido. A condução entre a amostra e o suporte foi conseguida com a aplicação de um pequeno fio de cola de carbono, Leit-C Nach Gocke, sendo posteriormente efectuada uma deposição de carbono na superfície a observar com o auxílio de um evaporador de carbono Emitech K950. A microscopia foi realizada com um Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM) Hitachi S4100.

Previamente à etapa de fixação aos suportes, foi realizado em algumas amostras um ataque térmico, como forma de revelar o grão. Este ataque foi realizado a uma temperatura de 1550°C (50°C abaixo da temperatura de sinterização), em forno tubular Termolab, com controlador digital Shimaden FP 21, sendo as amostras introduzidas lentamente no forno com este já à temperatura mencionada. O tempo de permanência no forno foi de aproximadamente 30 minutos, após o qual as amostras foram retiradas também lentamente (ainda com

T=1550°C), de forma a obviar o aparecimento de fissuras devido ao choque térmico. Após o arrefecimento, seguiram-se os procedimentos de preparação acima descritos par as restantes amostras.

2.4 Caracterização Tribológica

2.4.1 Acabamento Superficial

A preparação das amostras (anéis) para realização de ensaios tribológicos, exige especial rigor no que diz respeito à preparação das superfícies, de forma a atingir a rugosidade e a planeza adequadas. Conseguir resultados satisfatórios na realização deste processo depende, em grande parte, da aplicação dos conhecimentos adquiridos ao longo do tempo aliados a um aperfeiçoamento constante. Esta tarefa foi realizada na empresa DURIT, S.A., por profissionais especializados pertencentes aos seus quadros, devido à sua elevada experiência neste tipo de procedimentos e dada a disponibilidade da empresa ao nível do equipamento mais adequado à função.

2.4.2 Equipamento e Procedimentos

Os ensaios tribológicos foram realizados num tribómetro universal rotativo, Plint TE92 (FIG. 7),⁵³ controlado por um microprocessador a partir de *software* específico. Este *software* permite inserir os parâmetros de ensaio e de controlo (velocidade de rotação, temperatura, carga, tempo de duração do ensaio, patamares e rampas), bem como a aquisição e/ou cálculo das diferentes grandezas, como sejam, o coeficiente de atrito, o momento de atrito, o número de rotações, ou a distância total de deslizamento.

A configuração utilizada nos ensaios foi do tipo anel sobre anel (ROR – *ring-on-ring*). O tribómetro usado produz um movimento de deslizamento rotativo relativo entre dois provetes, em que um deles permanece estático (e que corresponde ao empanque ligado ao estator da máquina) e situado no suporte inferior, estando o outro provete, rotativo, situado no suporte superior. Este último é carregado contra o anel estático, originando uma câmara interna de fluido de

trabalho. Assim, a configuração resultante permite simular a acção de um grupo empanque mecânico dinâmico. A base e o provete estático podem movimentar-se segundo o eixo vertical, de forma a permitir o encosto ao anel oponente.

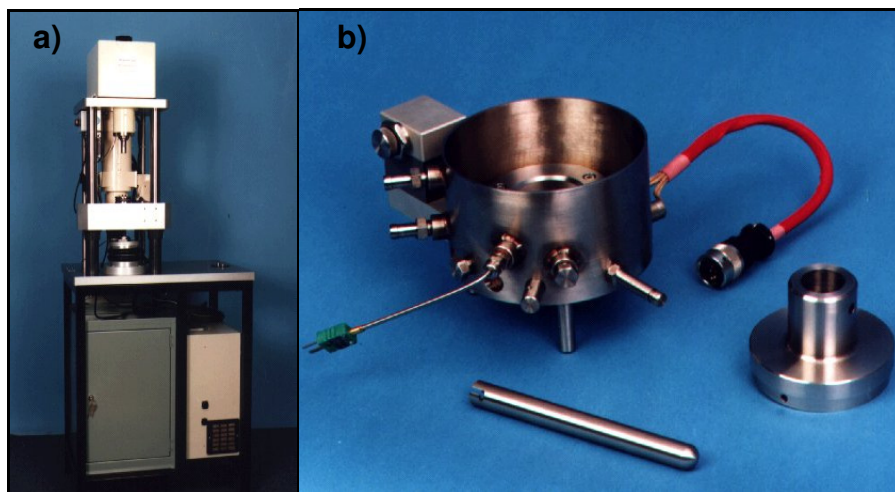


FIG. 7 Tribómetro Universal Plint, a) recipiente para realização de ensaios com fluidos pressurizados b)⁵³

No plano horizontal é activada uma célula de carga tangencial por um batente acoplado à base, como resultado do momento de atrito entre os dois provetes. A pressão exercida pelo batente sobre a célula durante o encosto é directamente proporcional à força de atrito criada entre os vedantes.

Acoplado ao tribómetro, foi montado um sistema de pressurização do fluido, que possibilita a existência de um fluxo (sob pressão) do fluido para área de ensaio. É promovida a injeção de ar atmosférico, a uma taxa constante, para um balão de aço inoxidável (munido de um barómetro) contendo o fluido. A pressão do ar é transmitida ao fluido, sendo este expelido por uma saída situada junto à base do balão, munida de uma válvula que tem como função o controlo do caudal e que liga directamente com a zona de ensaio, penetrando o fluido através de um orifício situado no suporte inferior e concêntrico com o anel inferior estático. O reservatório permite confinar o fluido não retido pelos vedantes e escoá-lo, controladamente, através de dois tubos de polietileno situados em cotas diferentes, sendo o tubo de cota superior solicitado somente em casos de fuga exagerada.

Uma representação esquemática de um vedante mecânico dinâmico e de um par vedante de anéis em teste ROR, podem ser observadas nas FIG. 8 e FIG. 9, respectivamente.

Previamente ao início dos ensaios, os anéis foram mergulhados em acetona PA e sujeitos a um banho ultra-sónico e posterior secagem. Subsequentemente, procedeu-se à sua pesagem. Este procedimento é repetido entre cada ensaio (sendo cada ensaio constituído por uma série de etapas), substituindo-se a acetona por álcool etílico, tendo como objectivo a determinação do volume de desgaste a que os anéis foram sujeitos. As pesagens foram levadas a cabo em balanças electrónicas Mettler Toledo PB303 (precisão de 10^{-5} g) e And FX 2000 (precisão de 10^{-2} g).

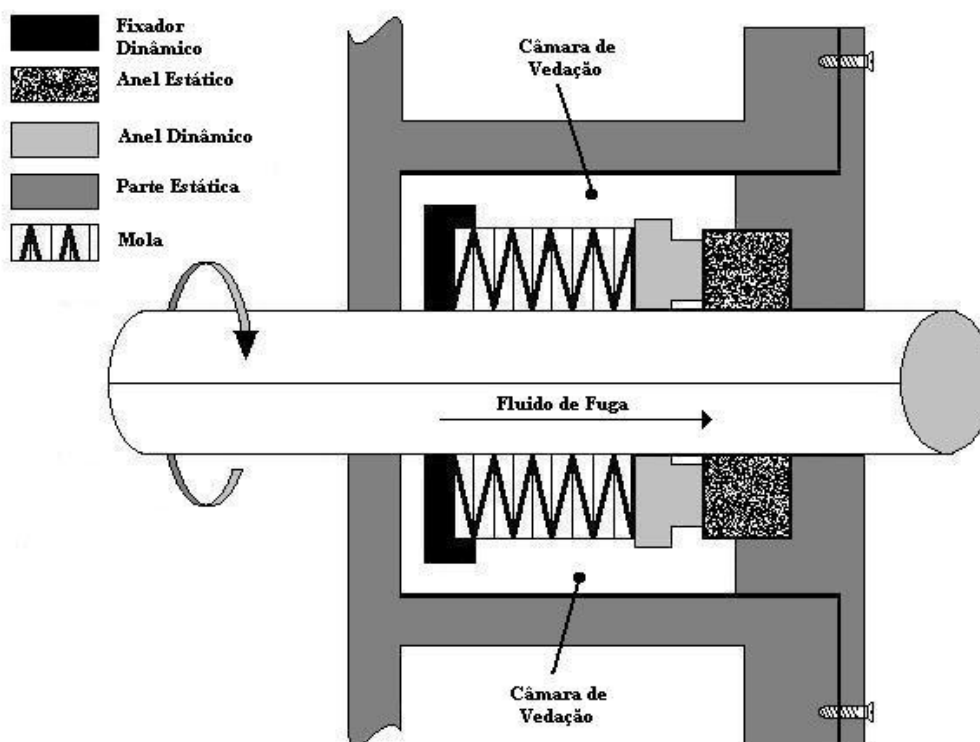


FIG. 8: Vedante mecânico dinâmico

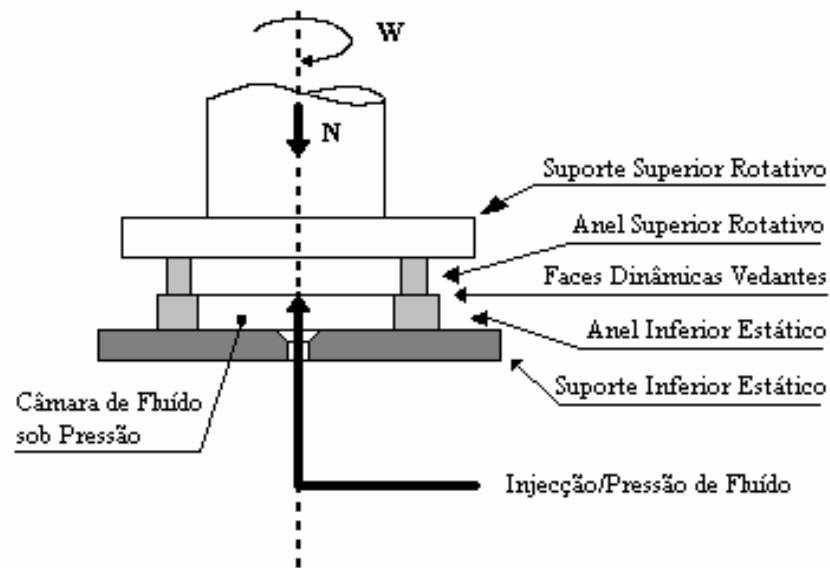


FIG. 9: Esquema de um par empenque vedante em teste ROR

A montagem dos conjuntos anel/porta-anel foi executada utilizando um torno mecânico em sistema de dupla bucha, garantindo-se assim a concentricidade entre cada anel e o respectivo porta-anel (conferida utilizando um comparador mecânico), tendo sido fixados por colagem, usando cianoacrilato de endurecimento rápido.

De seguida, o porta-anel inferior é fixado à base estática horizontal e o porta-anel superior ao eixo vertical rotativo. O controlador é programado, podendo-se então iniciar o ensaio.

O conhecimento da força de atrito, F_a (detectada através da célula lateral do tribómetro) e da carga normal aplicada, N , permite o cálculo do coeficiente de atrito, μ , por aplicação da primeira lei do atrito, apresentada na expressão seguinte, Eq.13. O microprocessador devolve os valores instantâneos em tempo real.

EQ. 13: Força de atrito
$$\mu = \frac{F_a}{N}$$

O coeficiente de desgaste, K_d , é determinado conhecendo a distância de deslizamento, L , a carga normal e volume de desgaste, V_d , estando este último relacionado com perda de massa dos anéis durante o ensaio (m_i e m_f ,

representam, respectivamente a massa do anel antes e depois do ensaio) e com a sua densidade teórica, d_t . As equações que traduzem os parâmetros K_d e V_d , são as seguintes (Eq. 14 e Eq. 15):

EQ. 14: Coeficiente de desgaste
$$K_d = \frac{V_d}{NL}$$

EQ. 15: Volume de desgaste
$$V_d = \frac{m_i - m_f}{d_t}$$

Importa distinguir entre dois tipos de carga: a carga normal, N , (ou carga normal efectiva, N_{ef}) na face de trabalho e a carga (ou força) normal total, N_t . A primeira designação (N ou N_{ef}) diz respeito à carga real que pressiona o anel estático de encontro ao rotativo durante o movimento de deslizamento relativo entre os dois e é responsável pelo fecho do vedante. De acordo com os diâmetros exterior e interior, (Φ_{ext} e Φ_{int} , respectivamente) e a área útil de contacto entre as duas faces, está-lhe associada uma pressão, denominada pressão efectiva, P_{ef} .

Por seu turno, N_t , corresponde à carga normal total de trabalho real disponibilizada pelo tribómetro. Esta tem que ser tal que permita compensar a pressão exercida pelo fluido no interior da câmara, P_L , que origina uma força, N_{ab} , com orientação oposta à da carga normal efectiva, ou seja, no sentido da abertura da câmara e que corresponde à totalidade da área interna do menor diâmetro (Φ_{int}) da pista. Assim sendo, no limite, a carga mínima debitada pelo tribómetro para garantir a vedação em condição estática, terá obrigatoriamente que ser superior a N_{ab} , sendo a força mínima necessária o resultado do produto entre P_L e a área associada ao diâmetro externo da face de trabalho. O valor teórico de N_t pode ser determinado através da expressão seguinte, Eq. 16, sendo que, na realidade, a carga normal necessária para estabelecer a vedação é superior em virtude do aparecimento de forças centrífugas e da dinâmica do movimento.

EQ. 16: Carga normal teórica
$$N_t = P_L \cdot \pi \left(\frac{\phi_{ext}}{2} \right)^2$$

As características superficiais dos anéis, como sejam o grau de planeza, o contacto entre asperidades ou a rugosidade, podem influenciar de forma negativa

a acomodação entre as duas superfícies de tal forma que o cumprimento da equação anterior não garanta a vedação, ainda que apenas em encosto estático.

As duas equações subsequentes (Eq. 17 e Eq. 18) permitem determinar, respectivamente, a carga normal efectiva, N_{ef} (ou, simplesmente, N), e a pressão efectiva P_{ef} .

EQ. 17: Carga normal efectiva

$$N_{ef} = N_t - P_L \cdot \pi \left(\frac{\phi_{int}}{2} \right)^2$$

EQ. 18: Pressão efectiva

$$P_{ef} = \frac{N_{ef}}{\pi \left[\left(\frac{\phi_{ext}}{2} \right)^2 - \left(\frac{\phi_{int}}{2} \right)^2 \right]}$$

As três expressões seguintes (Eq. 19, Eq. 20 e Eq. 21) permitem a determinação de outros parâmetros dinâmicos e geométricos.

EQ. 19: Velocidade de deslizamento

$$V = w \cdot \left(\frac{2\pi \cdot r_d}{60} \right)$$

Na equação anterior, V é a velocidade de deslizamento em m/s e w a velocidade de rotação (rpm), sendo este um parâmetro de entrada definido pelo operador e constante ao longo de toda a etapa. O raio equivalente da pista de desgaste, r_d , é o raio correspondente à situação em que a área exterior é igual à área interior da superfície do anel, e é determinado através da Eq. 19, sendo igualmente útil no cálculo da distância de deslizamento, L , (Eq. 20).

EQ. 20: Raio equivalente da pista de desgaste

$$r_d = \sqrt{\frac{\phi_{ext}^2 + \phi_{int}^2}{8}}$$

EQ. 21: Distância percorrida em deslizamento

$$L = 2\pi \cdot r_d \cdot n_r$$

3. Resultados Experimentais e Discussão

3.1 Densidades, Propriedades Mecânicas, Topografia Superficial e Microestrutura

Na TAB. 1 apresentam-se os valores das densidades teórica, calculada e relativa referentes aos diferentes ciclos de sinterização realizados.

TAB. 1: Ciclos de sinterização e densidades

Lote	T _{Sint}	t _{Sint}	V _{Aq}	d (g/cm ³)	d _t (g/cm ³)	ρ
A	1600°C	1h	2°C/min	3,80	3,98	0,958
B	1600°C	1h	8,75°C/min	3,83	3,98	0,965
C	1600°C	1h	20°C/min	3,86	3,98	0,972

Legenda: T_{Sint} - temperatura de sinterização; t_{Sint} - tempo de sinterização V_{Aq} - Velocidade de aquecimento; d - densidade d_t - densidade teórica; ρ - densidade relativa.

Como anteriormente descrito (2.3.1), a densidade relativa, ρ, resulta do quociente d/d_t. Partindo das densidades teóricas do MgO, d_t(MgO)=3,58g/cm³ e do Al₂O₃, d_t(Al₂O₃)=3,98g/cm³ e sendo a percentagem de MgO presente na mistura de 2,5% e de Al₂O₃ de 97,5%, resulta da média ponderada entre as duas densidades, o valor de d_t apresentado na tabela anterior.

Resultante do aumento da velocidade de aquecimento, obteve-se um ligeiro aumento da densificação, provavelmente porque o tempo de exposição a mais altas temperaturas, nas quais se observa predomínio dos mecanismos densificantes em detrimento do crescimento de grão,⁵⁴ é incrementado.

Sendo o lote C aquele que apresentou o grau de densificação mais elevado e, conseqüentemente, um maior potencial para um melhor desempenho na resposta a solicitações tribológicas, optou-se por este lote como sendo aquele a caracterizar do ponto vista mecânico e microestrutural. Na tabela seguinte, Tab. 2, apresentam-se as principais características da alumina identificada como lote C.

TAB. 2: Propriedades da alumina sinterizada (lote C)

	ρ (%)	E (GPa)	σ_F (MPa)	H _V (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
X _{med}	97,2	322	279,0	15,35	3,68
SD	0,3	–	21,2	0,75	0,48

Legenda: ρ - densidade relativa; E - módulo de Young;
 σ_F - resistência à flexão; H_V - dureza de Vickers;
K_{IC} - tenacidade à fractura (Eq. Empírica).

As características apresentadas na tabela anterior, decorrem de ensaios realizados utilizando as amostras de forma paralelepípedica (adequadas aos ensaios de flexão), tendo sido os anéis destinados aos ensaios tribológicos, produzidos sob as mesmas condições, excepto no respeitante ao polimento. Assim, os resultados acima apresentados são igualmente aplicáveis aos anéis, com excepção das medidas de rugosidade. Na literatura⁵, encontram-se valores de variáveis destas propriedades. Para α -Al₂O₃-99,5% e α -Al₂O₃-96%, E apresenta os valores de 370GPa e 303GPa respectivamente, σ_F 350MPa e 320MPa e K_{IC} 4 e 4,5MPa.m^{1/2}. Para a alumina a 99,9%, a mesma fonte a indica um valor de H_V=13,65GPa. Outra publicação⁵⁵, onde não é especificado o tipo de alumina, indica H_V=1500kGF/mm², E=370GPa e σ_F =370MPa. A caracterização topográfica superficial dos anéis é apresentada numa secção posterior.

As figuras seguintes (FIG. 10) resultam da análise de uma superfície de um anel de alumina, previamente ao polimento utilizando a microscopia electrónica de varrimento, após ataque térmico.

Na série de fotos anteriores, é possível observar que os grãos de alumina apresentam uma forma preferencialmente prismática, sendo os grãos representativos de um crescimento uniforme, essencialmente pelo efeito da presença do MgO, capaz de acelerar a densificação, contrariamente ao que é susceptível de acontecer em alumina sinterizada sem dopante. A presença da espinela, originada pela adição de MgO, retarda o crescimento de grão, por ancoragem nas fronteiras de grão (efeito de *pinning*), reduzindo assim a sua mobilidade. É claramente visível alguma porosidade aberta intergranular

(assinalada na FIG. 10 b)). Na foto de maior ampliação (FIG. 10 d) é também observável a presença de planos de clivagem.

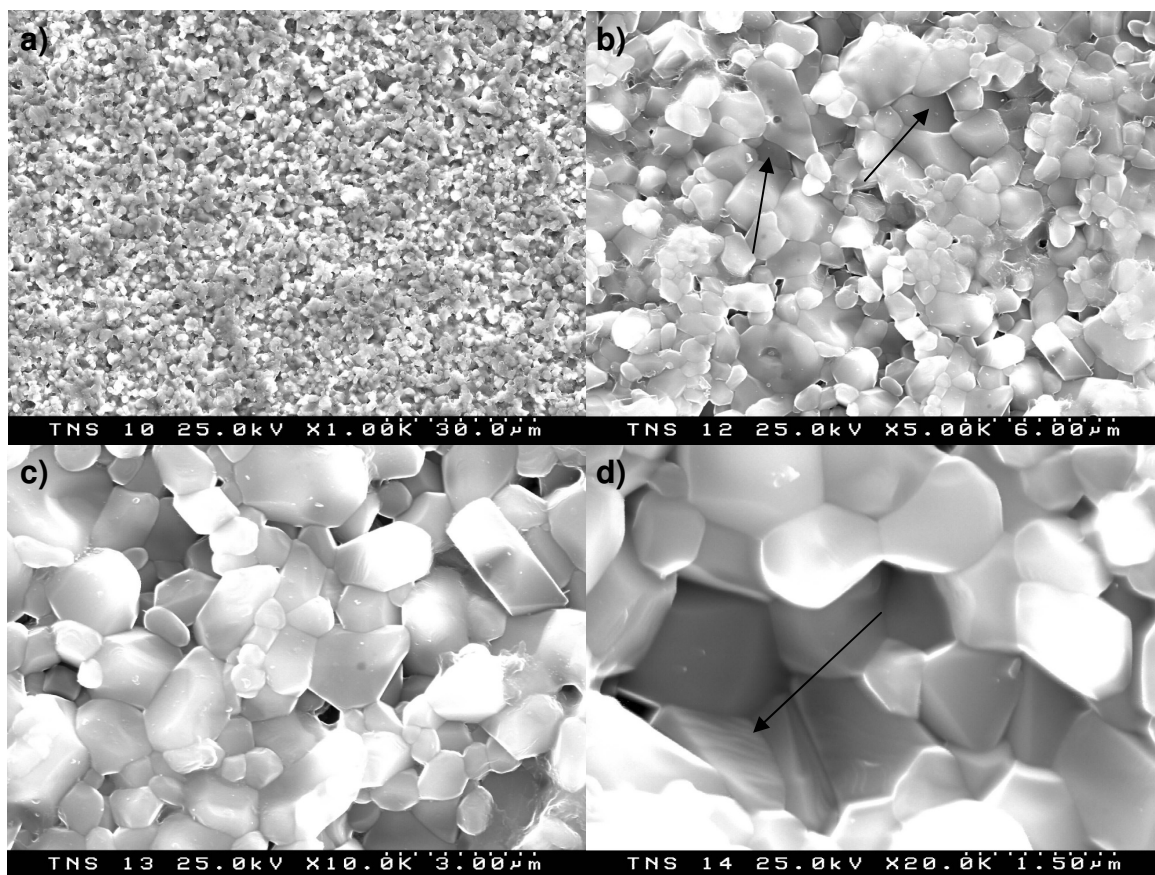


FIG. 10: Fotomicrografias SEM a várias ampliações da microestrutura da alumina, lote C

3.2 Características dos Provetes para Ensaios Tribológicos

A caracterização dos anéis destinados aos ensaios tribológicos foi, em grande parte, apresentada na secção anterior. A diferença entre as amostras descritas anteriormente e os vedantes encontra-se somente no tipo de acabamento superficial dado a cada grupo (amostras para caracterização e anéis para testes tribológicos). Assim sendo, apresentam-se na tabela seguinte, TAB. 3 as respectivas rugosidades características dos anéis pertencentes ao lote C.

TAB. 3: Rugosidades dos anéis antes dos ensaios tribológicos

Lote C	Anel Inferior	Anel Superior
R_A (μm)	0,060	0,062
SD (R_A)	0,0015	0,0015
R_Z (μm)	0,57	0,451
SD (R_Z)	0,067	0,347
R_{MAX} (μm)	0,823	1,24
SD (R_{MAX})	0,258	0,539

Legenda: R_A - rugosidade média; SD - desvio padrão; R_Z - altura a 10 pontos;
R_{MAX} - rugosidade máxima.

3.3 Comportamento Tribológico – Ensaios Anel sobre anel

3.3.1 Ensaios Anel sobre anel – Água como fluido de trabalho

Aquando do início dos ensaios tribológicos, a preparação dos três lotes acima descrita não estava ainda concluída. Tendo em vista uma melhor rentabilização do tempo de trabalho, principiouse a realização destes ensaios numa altura em que apenas estavam preparados os lotes A e B. Optou-se por este último como primeira escolha, dado apresentar um grau mais elevado de densificação. Devido à danificação irremediável dos anéis deste lote, numa altura em que os anéis do lote C se encontravam ainda em fase de acabamento, tomou-se a decisão de prosseguir os ensaios com os anéis do lote A. Numa fase posterior, os vedantes do lote C foram igualmente ensaiados.

Os ensaios tribológicos iniciaram-se utilizando anéis correspondentes ao Lote B, tendo como objectivo a vedação plena do par e respectiva determinação do valor mínimo do produto PV para o qual esta se verifica. Pelo facto de não se estar na posse de valores indicativos dos parâmetros a determinar, ainda que aproximados, optou-se, numa fase inicial, por valores reduzidos de w , P_L e N nas etapas iniciais, sendo estes incrementados lenta e gradualmente, de forma a garantir a integridade física dos provetes. Na TAB. 4 apresentam-se os parâmetros de entrada e os resultados desta primeira fase.

TAB. 4: Resultados ensaio tribológico Anel sobre anel, Lote B

Etapa	P _L (bar)	w (rpm)	V (m/s)	N (kN)		P _{ef} (MPa)	t		L (m)	
				N _t	N _{ef}		t (s)	Σt(h)	L _i	ΣL _i
E1	0,5	250	0,525	0,150	0,11	0,153	1890,1	0,53	995,2	995,2
E2	0,5	250	0,525	0,150	0,11	0,153	1838,9	1,04	967,9	1963,1
E3	0,5	250	0,525	0,150	0,11	0,153	1842,3	1,55	969,7	2932,8
E4	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	1840,7	2,06	1937,0	4869,8
E5	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	3632,3	3,07	3818,2	8688,0
E6	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	3631,4	4,08	3814,9	12502,9
E7	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	3659,4	5,09	3846,1	16349,0
E8	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	4047,6	6,22	4254,3	20603,3
E9	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	7296,0	8,24	7668,3	28271,6
E10	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	7235,0	10,25	7607,4	35879,0
E11	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	10859,1	13,27	11417,7	47296,7
E12	0,5	500	1,050	0,150	0,11	0,153	10893,4	16,29	11448,7	58745,4
E13	0,5	1000	2,100	0,250	0,21	0,297	76,4	16,31	160,8	58906,2
E14	0,5	1500	3,150	0,250	0,21	0,297	605,2	16,48	1907,5	60813,7
E15	0,5	2000	4,200	0,250	0,21	0,297	1210,4	16,56	2418,0	63231,7

Legenda: P_L - pressão de líquido; w - velocidade de rotação; V - velocidade linear; N_t - carga normal total; N_{ef} - carga normal efectiva; P_{ef} - pressão efectiva; t - tempo; L_i - distância de deslizamento; μ - coeficiente de atrito.

Nas doze etapas iniciais a fuga de água apresentou-se manifestamente exagerada, obrigando ao corte da pressão de água. Deste modo, apesar de não se verificar qualquer anormalidade no movimento de rotação (vibração e aquecimento), o atrito foi extremamente elevado dada a insuficiente lubrificação interfacial. Em E13, o aumento da carga de 0,150kN para 0,250kN, com o intuito de forçar a vedação, motivou o aborto da etapa (por acção espontânea do tribómetro) devido ao excesso de vibração. Revelou-se igualmente infrutífera a tentativa de conferir maior estabilidade à máquina através do incremento da velocidade de rotação (de 500 para 1000rpm). Na etapa seguinte, E14, manteve-se a carga normal aplicada e aumentou-se a velocidade de rotação para 1500rpm. A vibração diminuiu e o ensaio tornou-se estável. Contudo, a fuga permaneceu elevada, impossibilitando a manutenção de um fluxo de água contínuo, o que provocaria a acumulação excessiva de líquido no reservatório, acabando este por transbordar. O corte no fluxo de água, provocou deslizamento em contacto seco e consequente aumento da temperatura, tanto no reservatório, como nos suportes dos vedantes. Assim, permitiu-se a passagem de água apenas de forma intermitente, tentando-se manter o líquido de contacto e assim minimizar o risco de gripagem dos vedantes. No entanto, a força centrífuga decorrente do movimento, impediu a manutenção do líquido entre as duas superfícies. O aumento excessivo da temperatura, provocou a gripagem (bloqueio) repentina dos anéis. Após a desmontagem, observou-se que ambos os anéis apresentavam zonas em que não existiam pistas de desgaste, dado estarem a uma cota inferior à superfície dos anéis, facto decorrente de uma rectificação deficiente. Na altura da gripagem, os vedantes perderam quantidades significativas de material, razão pela qual não foram pesados, obviando assim à determinação do volume de desgaste e, por consequência, do respectivo coeficiente de desgaste dado que os valores seriam, obviamente, desfasados da realidade.

Seguindo os mesmos procedimentos, deu-se início a um novo ensaio utilizando os anéis pertencentes ao Lote A. Os resultados obtidos apresentam-se na TAB. 5

TAB. 5: Resultados ensaio tribológico Anel sobre anel, Lote A

Etapa	P _L (bar)	w (rpm)	V (m/s)	N (kN)		P _{ef} (MPa)	t		L (m)		
				N _t	N _{ef}		t (s)	Σt(h)	L _i	ΣL _i	μ
E1	0,5	500	1,06	0,150	0,110	0,145	347,2	0,10	369,2	369,2	0,037
E2	0,5	500	1,06	0,150	0,110	0,145	349,0	0,19	372,8	742,0	0,043
E3	0,5	500	1,06	0,150	0,110	0,145	1843,3	0,71	1954,9	2696,9	0,056
E4	0,5	750	1,59	0,300	0,260	0,351	1869,7	1,22	2982,9	5679,8	0,035
E5	0,5	750	1,59	0,350	0,310	0,420	942	1,49	1504,8	7184,6	0,034
E6	1	750	1,59	0,350	0,260	0,360	3660,3	2,50	5834,7	13019,3	0,013
E7	1	750	1,59	0,350	0,260	0,360	1840,1	3,01	2933,3	15952,6	0,023
E8	1	1000	2,12	0,350	0,260	0,360	7247,1	5,03	15360,0	31312,6	0,015
E9	1	1000	2,12	0,350	0,260	0,360	7246,2	7,04	15352,0	46664,6	0,025
E10	1	1000	2,12	0,350	0,260	0,360	14431,8	11,05	30637,9	77302,5	0,014
E11	1	1000	2,12	0,350	0,260	0,360	25449,8	18,12	54064,5	131367	0,021
E12	2	1000	2,12	0,438	0,26	0,359	1855,4	18,63	3940,9	135307,9	-
E13	2	1000	2,12	0,438	0,26	0,359	7261,7	20,65	15384,4	150692,3	0,010
E14	2	1000	2,12	0,438	0,26	0,359	7280,5	22,67	15424,5	166116,8	0,008
E15	2	1500	3,18	0,438	0,26	0,359	14446,1	26,69	45959,5	212076,3	0,029
E16	2	2000	4,23	0,438	0,26	0,359	3658,3	27,70	15456,5	227532,8	0,033
E17	2	2000	4,23	0,438	0,26	0,359	21606,1	33,70	107068,5	334601,3	0,032
E18	2	2000	4,23	0,438	0,26	0,359	10912,8	36,74	153246,8	487848,1	0,054
E19	2	2000	4,23	0,438	0,26	0,359	14489,9	40,76	214641,9	702490	0,039
E20	2	2000	4,23	0,438	0,26	0,359	28782,1	48,76	336811,8	1039302	0,051
E21	2	2000	4,23	0,445	0,269	0,369	1840,8	49,27	7783,5	1047085	0,028
E22	2	2000	4,23	0,445	0,269	0,369	28773,6	57,26	122100,7	1169186	0,043
E23	2	2000	4,23	0,460	0,284	0,390	14447,4	61,27	61223,2	1230409	0,031
E24	2	2000	4,23	0,470	0,294	0,403	4364,4	62,48	18443,0	1248852	0,033
E25	2	2000	4,23	0,480	0,304	0,417	5703,6	64,07	24127,4	1272980	0,037
E26	2	2000	4,23	0,500	0,324	0,445	688,6	64,26	2915,6	1275895	0,044
E27	2	2000	4,23	0,550	0,374	0,513	1005,6	64,54	4253,6	1280149	0,045
E28	2	2000	4,23	0,650	0,474	0,650	820,7	64,77	3468,7	1283618	0,039
E29	2	2000	4,23	0,750	0,574	0,788	962,5	65,04	4077,7	1287695	0,035
E30	2	2000	4,23	0,850	0,674	0,925	1865,1	65,55	7888,8	1295584	0,033
E31	2	2000	4,23	0,900	0,724	0,993	1860,9	66,07	7874,0	1303458	0,031
E32	2	2000	4,23	0,950	0,294	0,403	-	-	-	-	-
E33	2	2000	4,23	0,950	0,294	0,403	-	-	-	-	-

Legenda: P_L - pressão de líquido; w - velocidade de rotação; V - velocidade linear; N_t - carga normal total; N_{ef} - carga normal efectiva; P_{ef} - pressão efectiva; t - tempo; L_i - distância de deslizamento; μ - coeficiente de atrito.

Após a gripagem do primeiro par vedante, deu-se início ao segundo ensaio utilizando, como anteriormente mencionado, os anéis pertencentes ao lote A. De forma a verificar a funcionalidade do ensaio e a facilitar a acomodação dos anéis, realizaram-se três curtas etapas iniciais com baixa carga (0,150kN) e velocidade de rotação reduzida (500rpm), após as quais ambos os parâmetros foram incrementados. Em E4, o aumento de N_t de 150 para 300N, proporcionou uma vedação quase plena, tendo o aumento da velocidade de rotação (de 500 para 750rpm) garantido a estabilidade da etapa, anulando-se qualquer tipo de vibração. Na etapa seguinte, com o aumento da carga para 350N, atingiu-se a vedação plena mantendo-se nula a vibração. Com aumento da pressão do líquido (em 100%) em E6 e E7, mantendo constantes os outros parâmetros, observou-se uma ligeiríssima fuga, acompanhada de um aumento de vibração da máquina, sendo ambas anuladas por novo incremento em w na etapa seguinte (E8), atingindo-se novo estado de vedação plena. Em nenhuma das anteriores etapas se verificou qualquer aumento da temperatura. As três etapas subsequentes foram realizadas sob as mesmas condições (e para tempos superiores) com o objectivo de se atingir o estado estacionário e de aferir acerca da manutenção da vedação, da estabilidade e da temperatura para tempos de trabalho mais prolongados.

No caso específico da temperatura, uma variação significativa seria difícil de detectar em ensaios de curta duração, dada a área de contacto dos vedantes e volume de água que os rodeia serem bastante elevados, facilitando o escoamento do calor advindo do esforço de atrito. Ainda que improvável no caso em estudo, o aumento da temperatura é passível de afectar a estabilidade do sistema, podendo originar desgaste por deformação plástica. A improbabilidade acima referida resulta do facto de a temperatura mínima necessária para que ocorra deformação plástica, no caso da alumina policristalina, ser bastante elevada. Só a 1000°C é possível o escorregamento dos planos basais da safira e a 1800°C o dos planos prismáticos.²

Tendo-se atingido a vedação plena juntamente com a ausência de vibração e sem variação de temperatura, evoluiu-se no sentido de aproximar os parâmetros

experimentais dos parâmetros reais de trabalho. Assim, em E12, introduziu-se uma pressão de fluido de 2bar, tendo-se extrapolado o valor da carga para o qual seria possível obter um ensaio estável e sem qualquer fuga de líquido. Nas três etapas que decorreram nestas condições, não se verificou qualquer tipo de vibração, observando-se uma fuga muito ligeira. Em diversas fases do ensaio verificou-se que a célula lateral não sofreu qualquer tipo de esforço (obtendo-se valores de atrito virtualmente nulos!), indiciando que a força produzida pelo atrito resultante do movimento relativo entre os anéis seja demasiado reduzida para provocar o encosto à célula. Em suma, os valores de atrito registados nestas fases são de tal forma baixos, que se tornam imensuráveis com o equipamento disponível. Para obter estes valores, seria necessário outro tipo de equipamento, com sensibilidade superior.

Na linha do que foi anteriormente dito (aproximação dos ensaios às condições reais), a velocidade de rotação foi gradualmente incrementada em duas etapas consecutivas (em E16 de 1000 para 1500rpm e em E16 para 2000rpm). Observou-se um ligeiro aumento do coeficiente de atrito, sendo que a partir de E16 se atingiu a vedação plena na ausência de vibração e mantendo-se a temperatura inalterada. As condições desta etapa correspondem ao valor mínimo do produto PV (com 2000rpm e 2bar), para o qual se atinge a vedação plena. Como tal, e pelas razões acima expostas para o caso das etapas E9 a E11, efectuaram-se uma série de etapas (E17 a E20) para tempos mais prolongados, mantendo-se os parâmetros de E16. A partir de E21, redefiniu-se o objectivo, tratando-se agora de encontrar o valor limite máximo de PV. Assim, os vedantes foram sujeitos a incrementos graduais de carga, mantendo-se os restantes parâmetros iguais aos da etapa E16. Como resultado, os anéis griparam em E32, para $N_t=0,950\text{kN}$, situação verificada logo nos primeiros instantes da etapa. Na etapa 33 repetiu-se o procedimento anterior, confirmando-se o resultado de E32, correspondendo os parâmetros de E32 e de E33 ao PV máximo.

O resumo do ensaio realizado utilizando os vedantes do lote C, é apresentado na TAB. 6.

TAB. 6: Resultados ensaio tribológico Anel sobre anel, Lote C

Etapa	P _L (bar)	w (rpm)	V (m/s)	N (kN)		P _{ef} (MPa)	t		L (m)	
				N _t	N _{ef}		t (s)	Σt(h)	L _i	ΣL _i
E1	2	1000	2,11	0,300	0,124	0,174	1131,9	0,31	2399,5	2399,5
E2	2	1000	2,11	0,325	0,149	0,208	1880,7	0,84	3977,2	6376,7
E3	2	1000	2,11	0,350	0,174	0,243	3722,4	1,87	7879,3	14256,0
E4	2	1000	2,11	0,350	0,174	0,243	3792,6	2,92	8022,6	22278,6
E5	2	1000	2,11	0,350	0,174	0,243	3688,6	3,95	7800,5	30079,1
E6	2	1000	2,11	0,375	0,199	0,278	3772,0	5,00	7973,8	38052,9
E7	2	1000	2,11	0,375	0,199	0,278	3690,3	6,02	7798,4	45851,3
E8	2	1000	2,11	0,400	0,224	0,313	3659,2	7,04	7744,9	53596,2
E9	2	1000	2,11	0,400	0,224	0,313	7311,0	9,07	15450,1	69046,3
E10	2	1000	2,11	0,400	0,224	0,313	7279,1	11,09	15371,7	84418,0
E11	2	1000	2,11	0,400	0,224	0,313	3674,2	12,11	7762,0	92180,0
E12	2	1000	2,11	0,400	0,224	0,313	21634,7	18,12	45793,4	137973,4
E13	2	2000	4,21	0,400	0,224	0,313	3624,9	19,13	15291,9	153265,3
E14	2	2000	4,21	0,420	0,244	0,341	3642,6	20,14	15349,7	168615,0
E15	2	2000	4,21	0,420	0,244	0,341	21624,3	26,15	91401,4	260016,4
E16	2	2000	4,21	0,420	0,244	0,341	21584,5	32,14	91217,6	351234,0

Legenda: P_L - pressão de líquido; w - velocidade de rotação; V - velocidade linear; N_t - carga normal total; N_{ef} - carga normal efectiva; P_{ef} - pressão efectiva; t - tempo; L_i - distância de deslizamento; μ - coeficiente de atrito.

Dado o conhecimento retirado dos ensaios anteriores, este último ensaio iniciou-se com valores superiores aos das etapas iniciais dos testes anteriores, no que diz respeito aos parâmetros de entrada. Assim, na etapa E1 utilizou-se a pressão de fluido de 2bar (tal como nas etapas finais do teste relativo ao lote A, conservando-se constante até ao final do presente ensaio), a velocidade de rotação escolhida foi de 1000rpm e mantida nas primeiras 12 etapas. A carga aplicada foi de 0,300kN, sofrendo um incremento de 25N em cada uma das duas etapas subsequentes (E2 e E3). Nestas primeiras etapas, em que o arranque de todas elas se efectuou sem qualquer tipo de problema, a vedação foi quase plena, observando-se apenas uma fuga reduzida e mantendo-se a temperatura inalterável. Para além de não ser observada qualquer vibração, não se verificou qualquer tipo de esforço capaz de encostar o braço à célula. Consequentemente, o processador não registou qualquer valor de μ , não só nas etapas em causa, mas na sua quase totalidade resumindo-se as excepções às etapas E5 ($\mu=0,000$), E6 e E7 (em ambas $\mu=0,001$). As únicas relações destes resultados (μ não mensurável) com a realidade, são indicação de valores de μ extremamente reduzidos (facto corroborado com a observação da inexistência de contacto entre o braço e a célula) e a conclusão de estes valores se situarem abaixo do limite de sensibilidade do equipamento. As etapas E3, E4 e E5, efectuaram-se com o mesmo valor de carga (0,350kN), observando-se o acima descrito para E1, E2 e E3 ao nível da vibração e da variação de temperatura, sendo que em E5 o coeficiente de atrito se tornou mensurável, ainda que muito reduzido. Registou-se igualmente uma fuga muito ligeira. No intervalo entre E5 e E6, procedeu-se a uma breve inspecção visual, que não deixou observar qualquer pista de desgaste. Realizaram-se duas etapas (E6 e E7) para $N_t=0,375\text{kN}$, seguidas de seis (E8 a E13) com $N_t=0,400\text{kN}$. Em ambas as séries o comportamento foi idêntico ao anterior, à excepção da quantidade de líquido perdido que diminui com o aumento da carga, facto verificado pela menor descida do nível do balão que alimenta o tribómetro. Finalmente, em E14 atingiu-se o estado de vedação plena, para uma carga de 0,420kN, verificando-se este comportamento nas restantes etapas até final do ensaio.

Os gráficos das FIG. 11 e FIG. 12, apresentam os valores dos coeficientes de atrito, em função da distância percorrida, para algumas etapas representativas dos ensaios respeitantes aos lotes A e B. Dado o facto de o coeficiente de atrito no Lote C não ser mensurável, a sua representação gráfica torna-se, obviamente impossível.

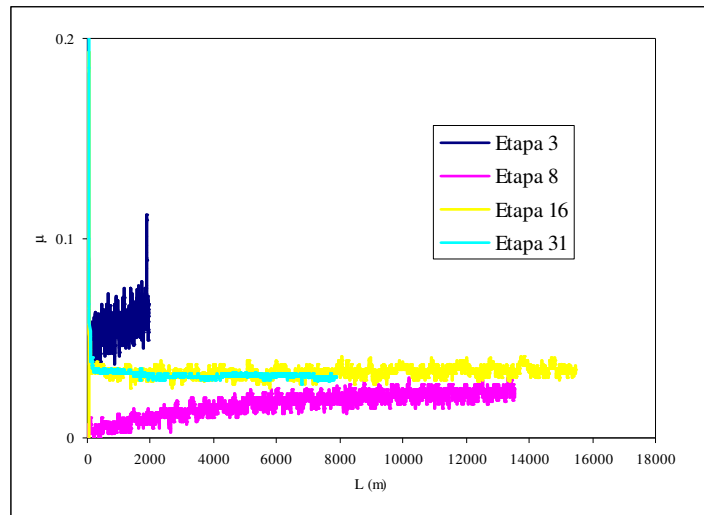


FIG. 11: Coeficiente de atrito em função da distância. Lote A

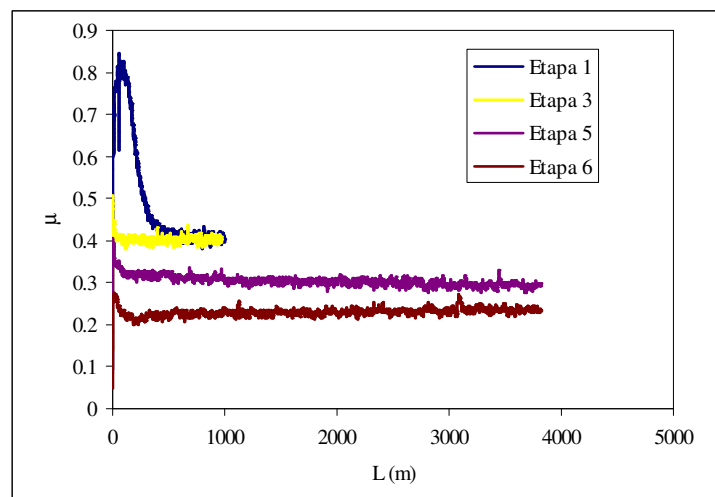


FIG. 12: Coeficiente de atrito em função da distância. Lote B

No caso do gráfico respeitante ao lote A, observa-se que, nas etapas 8 e 16, o coeficiente de atrito atinge, de forma quase imediata, o estado estacionário. A etapa 1, apesar de curta, mostra uma tendência de subida no coeficiente de atrito. Será de esperar que tal suceda na fase inicial do ensaio, quando as superfícies se procuram adaptar entre si. A acomodação entre as superfícies, é

responsável pelo fenómeno de auto-polimento, desgastando as asperidades mais salientes e, conseqüentemente, reduzindo a rugosidade. O andamento que seria previsível na etapa 1 do lote B, caso esta fosse mais longa, é aquele representado também pela etapa 1, mas correspondente ao lote C. Neste caso, é facilmente separável a fase de rodagem do estado estacionário (quando $L \approx 500m$).

Tanto para o lote A como para o lote C, o valor de μ , diminui com o aumento de N e de V (em ambos os ensaios, a cada mudança de etapa estes parâmetros foram incrementados ou mantidos constantes). De facto, de acordo com o exposto no capítulo 1, é expectável que isto aconteça, considerando a influência de cada variável isoladamente. Neste caso, supõem-se que o efeito de auto-polimento anule essa influência, por diminuição da rugosidade, cuja diminuição origina, normalmente, um decréscimo do coeficiente de atrito.

As microestruturas apresentadas na FIG. 13 foram obtidas por SEM previamente à realização dos ensaios tribológicos. As FIG. 14 e FIG. 15, são respeitantes à microestrutura após os mesmos ensaios.

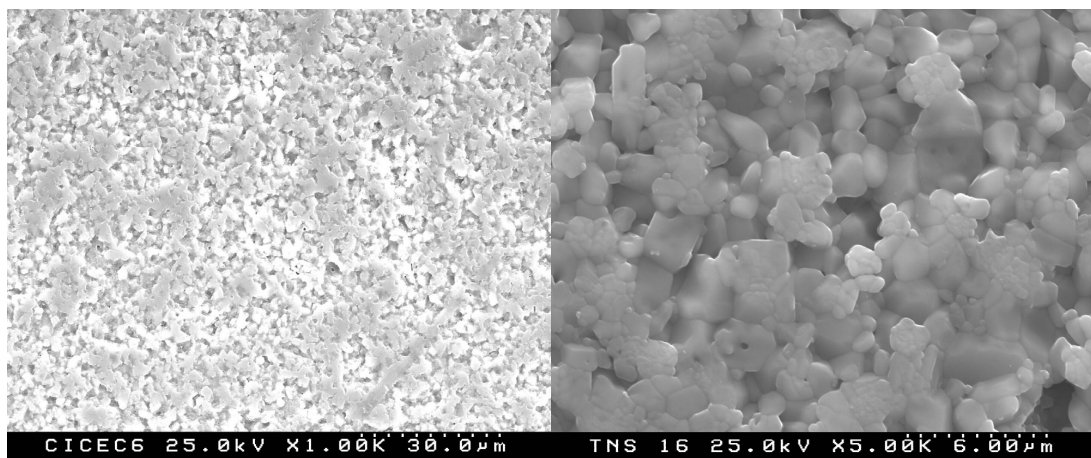


FIG. 13 Fotomicrografias SEM a várias ampliações da superfície de um vedante antes dos ensaios anel sobre anel, lote C

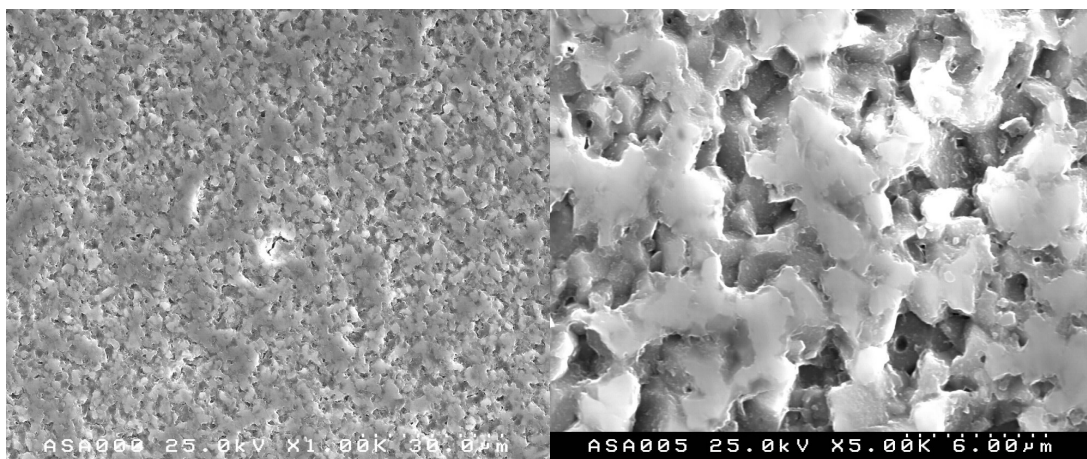


FIG. 14: Fotomicrografias SEM a várias ampliações da superfície de desgaste após os ensaios anel sobre anel, lote A

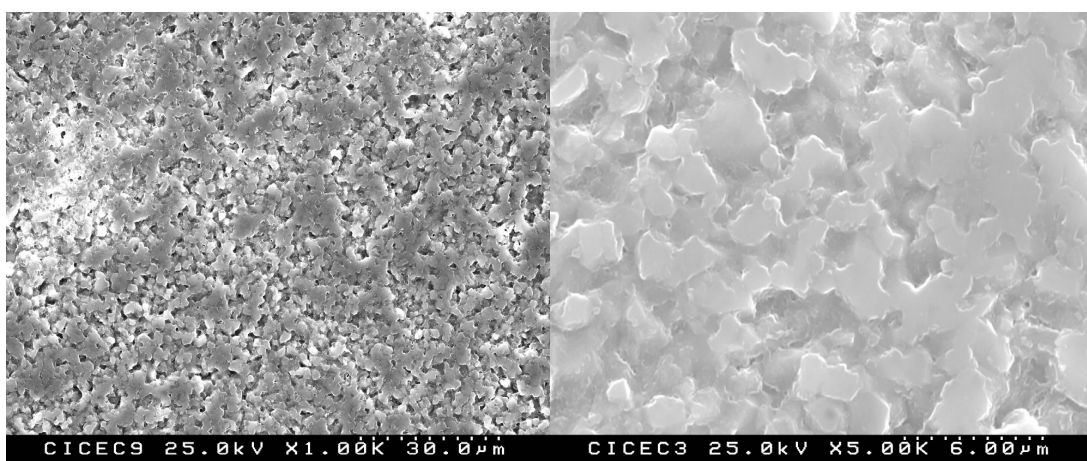


FIG. 15: Fotomicrografias SEM a várias ampliações da superfície de desgaste após ensaios anel sobre anel, lote C

As figuras anteriores mostram as superfícies de desgaste dos anéis dos lotes A e lote C respectivamente. São claramente visíveis zonas “superpolidas” resultantes do auto-polimento que teve lugar durante os ensaios, não sendo observáveis arrancamentos de grão. Em qualquer dos casos, não é visível qualquer tipo de delaminação ou fractura, nem de destruição das superfícies. É igualmente indetectável a direcção de deslizamento, bem como qualquer empastelamento.

Da observação das figuras, ressalta ainda a presença de alguma porosidade, uniformemente distribuída. O seu efeito pode ser benéfico, funcionando os poros à superfície como bolsas capazes de reter o fluido presente

entre os vedantes, propiciando a formação e manutenção de uma hidrocâmara lubrificante.

A tabela seguinte, Tab. 7 apresentam-se as rugosidades dos anéis do lote C após a realização dos ensaios.

TAB. 7: Rugosidades após ensaios tribológicos anel sobre anel; Lote C

Zona	Superpolida						Aleatória					
Rugosidade	R_A		R_Z		R_{max}		R_A		R_Z		R_{max}	
Direcção	Tang	Rad	Tang	Rad	Tang	Rad	Tang	Rad	Tang	Rad	Tang	Rad
X_{med}	0,025	0,025	0,197	0,200	0,253	0,273	0,074	0,055	0,511	0,350	0,864	0,507
SD	0,005	0,008	0,038	0,053	0,093	0,078	0,054	0,003	0,400	0,017	1,012	0,081

Legenda: X_{med} – valor médio; SD - desvio padrão R_A - rugosidade média; R_Z - altura a 10 pontos; R_{MAX} - rugosidade máxima; Tang - direcção tangencial; Rad - direcção radial

As rugosidades da tabela anterior resultam de várias medições efectuadas em diferentes zonas da superfície dos anéis após desgaste e em diferentes direcções. Não se verifica grande diferença de valores consoante a direcção de medição seja tangencial ou radial. No entanto, quando comparando as rugosidades medidas em zonas escolhidas aleatoriamente, ou em zonas superpolidas, estas últimas apresentam, como esperado um valor mais reduzido. No entanto, o facto mais saliente resulta da comparação com os valores obtidos previamente à realização dos ensaios tribológicos. Os três parâmetros avaliados, R_A , R_Z e R_{max} , apresentam uma diminuição muito significativa (R_A , diminui aproximadamente de um factor de 2, R_Z de 3 e R_{max} de cerca de 4), como resultado do auto polimento verificado nas etapas iniciais.

Não foi possível determinar o coeficiente de desgaste em qualquer dos ensaios. No caso primeiro lote ensaiado (lote B), como anteriormente foi dito, a gripagem provocou uma perda significativa de material (por lascagem e arrancamentos). No caso do lote A, os anéis apresentaram valores finais de massa superiores aos iniciais. Aponta-se como provável explicação para o facto, a possível formação de óxidos à superfície ou ainda adesão de outro tipo de impurezas. Para além disso, os anéis foram retirados do tribómetro (juntamente com os suportes) para realização de uma sessão de SEM, tendo sido impossível de remover a camada de carbono utilizada no seu recobrimento. Por último, os

vedantes pertencentes ao lote C, continuaram a ser testados com outros fluidos após os ensaios. A alternativa, neste caso, seria a medição indirecta. Sabendo o peso dos anéis e dos suportes, calcular a perda de massa. No entanto, dado ser expectável um volume de desgaste muito baixo, a massa de cianoacrilato usada na fixação dos anéis aos suportes certamente influenciaria significativamente os resultados.

3.3.2 Ensaios Anel sobre anel – Azeite como fluido de trabalho

Tal como foi referido no primeiro capítulo do presente trabalho, uma das características que faz da alumina um material com potencial elevado para uso como vedante é a sua inércia química. Para além de proporcionar o aumento do tempo de vida útil, esta característica pode ainda trazer um valor acrescentado em determinadas indústrias, mais especificamente quando seja primordial garantir a não contaminação do fluido de trabalho, como acontece nas indústrias farmacêutica ou alimentar.

Assim, realizaram-se ensaios tribológicos semelhantes aos anteriores, mas utilizando azeite como fluido de trabalho. Os resultados encontram-se resumidos na TAB. 8.

Apesar das diferenças entre fluidos, a análise do decorrer dos ensaios anteriores permitiu extrapolar (ainda que aproximadamente) o comportamento dos vedantes quando sujeitos às solicitações impostas. Tal possibilitou a introdução de valores respeitantes aos parâmetros de entrada, relativamente elevados quando comparados com os seleccionados para o início do primeiro ensaio utilizando água destilada (lote B). Assim sendo, a primeira etapa realizou-se com $w=1000\text{rpm}$, $P_L=2\text{bar}$ e $N=0,3\text{kN}$, para um tempo total de 10 minutos (600s), decorrendo sem vibração e com uma ligeira fuga.

TAB. 8: Resultados ensaio tribológico anel sobre anel, Lote C; azeite como fluido de trabalho

Etapa	P _L (bar)	w (rpm)	V (m/s)	N (kN)		P _{ef} (MPa)	t		L (m)		
				N _t	N _{ef}		t (s)	Σt(h)	L _i	ΣL _i	μ
E1	2	1000	2,11	0,300	0,124	0,174	712,9	0,20	1507,7	1507,7	0,102
E2	2	1000	2,11	0,320	0,144	0,201	667,0	0,38	1415,6	2923,3	0,093
E3	2	1000	2,11	0,330	0,154	0,215	2107,7	0,97	4450,7	7374,0	0,081
E4	2	1000	2,11	0,350	0,174	0,243	668,1	1,15	1417,3	8791,3	0,084
E5	2	1000	2,11	0,380	0,204	0,285	672,9	1,34	1422,9	10214,2	0,075
E6	2	1000	2,11	0,400	0,224	0,313	677,0	1,53	1432,5	11646,7	0,067
E7	2	1000	2,11	0,420	0,244	0,341	666,4	1,71	1414,1	13060,8	0,063
E8	2	1000	2,11	0,450	0,274	0,383	661,2	1,90	1401,7	14462,5	0,060
E9	2	1000	2,11	0,480	0,304	0,425	872,3	2,14	1845,3	16307,8	0,054
E10	2	1000	2,11	0,500	0,324	0,453	672,7	2,33	1423,2	17731,0	0,053
E11	2	1000	2,11	0,500	0,324	0,453	1862,4	2,84	3935,8	21666,8	0,051
E12	2	1000	2,11	0,530	0,354	0,495	688,9	3,04	1459,0	23125,8	0,050
E13	2	1000	2,11	0,550	0,374	0,523	698,6	3,23	1478,6	24604,4	0,043
E14	2	1000	2,11	0,350	0,147	0,243	693,4	3,42	1471,0	26075,4	0,095
E15	2	1000	2,11	0,450	0,274	0,383	1721,7	3,90	3636,6	29712,0	0,065
E16	2	1000	2,11	0,450	0,274	0,383	691,9	4,09	1464,0	31176,0	0,064
E17	2	1500	3,16	0,350	0,174	0,243	394,2	4,20	1249,4	32425,4	0,082
E18	2	2000	4,21	0,300	0,124	0,174	65,5	4,22	278,1	32703,5	0,155

Legenda: P_L - pressão de líquido; w - velocidade de rotação; V - velocidade linear; N_t - carga normal total; N_{ef} - carga normal efectiva; P_{ef} - pressão efectiva; t - tempo; L_i - distância de deslizamento; μ - coeficiente de atrito.

Na tentativa de eliminar a fuga registada, procedeu-se a um aumento gradual da carga nas etapas subsequentes (E2 a E13), mantendo-se constantes as restantes condições. Apesar de não se atingir a estanquicidade total, o aumento da carga teve como resultado a redução da fuga. Em E11 o tempo de ensaio foi triplicado (mantendo-se as condições de E10, carga inclusive), como forma de avaliar acerca da possibilidade da fuga se registar apenas no arranque de cada etapa. O resultado contrariou esta premissa, registando-se uma perda de líquido aproximadamente três vezes superior à registada na etapa anterior.

As etapas E1 a E13 foram realizadas de forma consecutiva, sem que o tempo de repouso entre elas fosse significativo, mas somente o necessário à alteração dos parâmetros (nomeadamente a carga, exceptuando E11). Dado o tempo reduzido de cada etapa, a variação de temperatura registada nas etapas iniciais foi pouco significativa. Contudo, o acumular de etapas elevou a temperatura a um patamar extremamente alto, impossibilitando o contacto manual com o exterior do reservatório, mesmo que por breves instantes. Como forma de avaliar esta variação, a etapa E14 foi realizada nas mesmas condições de E1, após o tempo de espera necessário para o completo arrefecimento do sistema. Após o final de E14, registou-se novo aquecimento, ainda que pouco significativo. Optou-se em E15 por incrementar tempo ($t=1200s$) e carga ($N=0,450kN$), medindo-se no final a temperatura, através da introdução de um termómetro no interior da câmara de vedação, registando-se um valor elevado ($T\approx 115^{\circ}C$). Nas duas últimas etapas experimentou-se um aumento da velocidade de rotação, para cargas mais reduzidas e tempos curtos ($300s$), respeitando-se o tempo de arrefecimento necessário antes de cada uma. A penúltima etapa, E17, realizou-se nas condições $w=1500rpm$, $N_t=0,350kN$, mantendo-se a fuga registada anteriormente. Apesar de no exterior do reservatório não existir variação da temperatura, esta verificou-se no suporte do provete, apesar do tempo reduzido da etapa. Em E18, incrementou-se o valor de w ($w=2000rpm$), diminuindo-se N_t ($N_t=0,300kN$). A etapa foi propositadamente abortada cerca de $60s$ após o seu início, devido à fuga exagerada. Ainda assim, foi possível registar um aumento significativo de T .

Relativamente aos valores de coeficiente de atrito apresentados na tabela anterior, verifica-se o seu decréscimo ao longo da quase totalidade do ensaio, coincidindo com o aumento da carga total (E1 a E13), contrariando a expectativa da usual dependência do aumento μ com N_t . O gráfico da FIG. 16 permite uma melhor visualização desta situação.

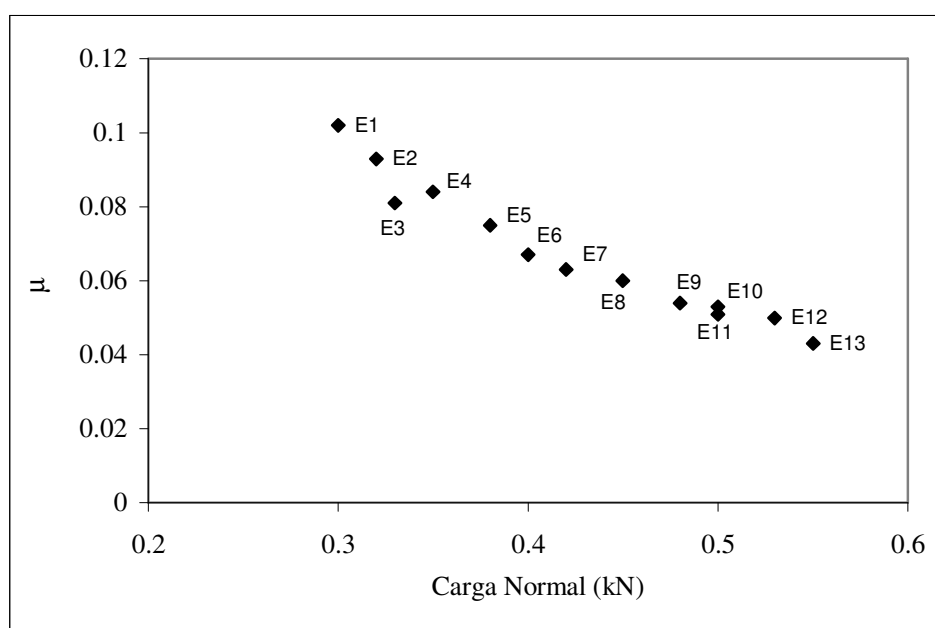


FIG. 16: μ médio Vs Carga normal; Ensaios ROR – azeite como fluido

A provável explicação para este comportamento relaciona-se com o aumento da temperatura. O gráfico da FIG. 17, foi realizado a partir de valores da literatura⁵⁶ e mostra a dependência da viscosidade do azeite em função da temperatura, tendo sido as medidas realizadas para uma velocidade de corte 68s^{-1} . A diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura é claramente visível. Sabendo que a possibilidade de formação de uma camada hidrodinâmica de lubrificação é tanto mais favorável quanto menor for a viscosidade do fluido, é provável que o aumento da temperatura (e consequente diminuição da viscosidade) permita o aparecimento desta camada e a torne tanto mais eficiente, quanto maior for o seu valor, permitindo que o deslizamento ocorra num regime lubrificado, com consequente diminuição do

coeficiente de atrito. No entanto, o aumento da fluidez do azeite resulta no seu escoamento ao longo da interface para o exterior do sistema vedante, tornando ineficiente o sistema nesta configuração. Num sistema real com circulação de fluido, o calor é facilmente escoado, perspectivando-se o funcionamento do vedante em vedação plena.

Na FIG. 18, apresentam-se as curvas referentes ao coeficiente de atrito instantâneo em função da distância percorrida para algumas etapas exemplificativas. O andamento desta curvas é semelhante ao verificado nos ensaios anteriores utilizando água destilada. Após uma curta fase de arranque, μ desce para um valor estável mantendo-se o estado estacionário até ao fim do ensaio. Consta-se ainda que a etapa inicial deste ensaio (E1) não apresenta fase de rodagem, ao contrário do observável no gráfico da FIG. 12, relativo ao ensaio do lote B. Tal deve-se ao facto de os anéis utilizados no ensaio com azeite serem os mesmo utilizados nos ensaios do lote C com água, tendo-se inclusivamente mantido a montagem. Assim, a fase de rodagem correspondente ao auto-polimento e acomodação das superfícies dos vedantes não teve lugar.

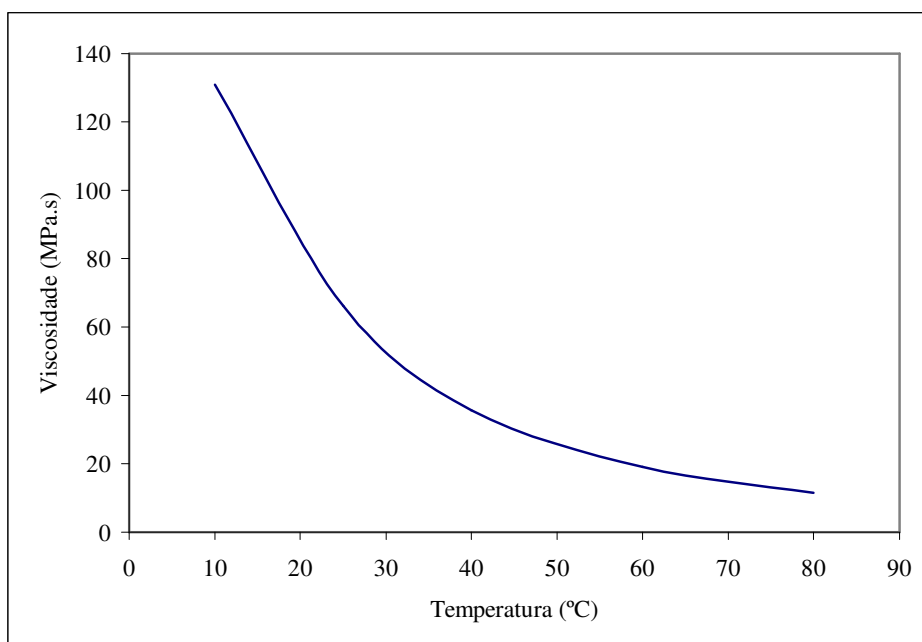


FIG. 17: Viscosidade em função de temperatura para o azeite

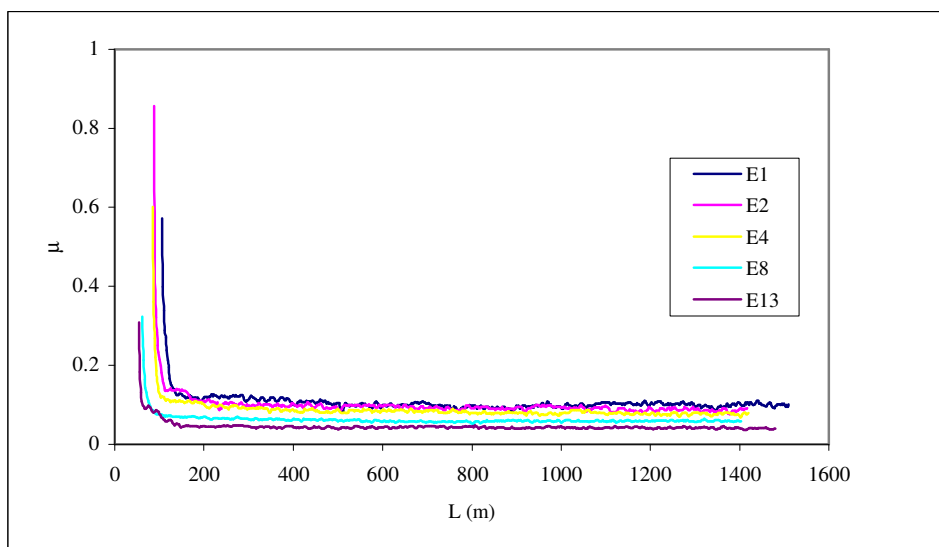


FIG. 18: Coeficiente de atrito em função da distância; Ensaios ROR – azeite como fluido

4. Conclusões

O presente trabalho visou a caracterização tribológica de sistemas vedantes anel sobre anel fabricados em alumina. Sinterizaram-se diferentes lotes deste cerâmico variando a velocidade de aquecimento do forno, mantendo inalteráveis as restantes condições (temperatura e tempo de patamar de sinterização). O aumento da velocidade de aquecimento traduziu-se num aumento da densificação das amostras. Para a velocidade de aquecimento mais elevada, ($V_{aq}=20^{\circ}\text{C/min}$) conseguiu-se uma densidade relativa de $\rho=97,2\%$.

A microestrutura do lote mais denso, aquele que apresenta maior potencial para resistir a solicitações tribológicas, revelou grão uniforme, de forma maioritariamente prismática. É igualmente visível alguma porosidade, na sua grande maioria intergranular, sendo que pontualmente é possível encontrar alguns poros no interior dos grãos. A presença de planos de clivagem é também observável. As propriedades mecânicas mais relevantes (dureza, tenacidade à fractura, resistência à flexão e módulo de Young) apresentaram os seguintes valores médios: $H_V=15,4\text{GPa}$, $K_{IC}=3,7\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma_F=279\text{MPa}$ e $E=322\text{GPa}$.

A caracterização tribológica dos anéis vedantes de alumina foi realizada num tribómetro para ensaios anel sobre anel, variando-se a velocidade de deslizamento num intervalo entre 500 e 2000rpm e a pressão do fluido (água destilada) entre 0,5 e 2bar. A carga aplicada foi incrementada de forma crescente, até à obtenção de um valor mínimo para o qual a vedação se tornou completamente estanque. O valor mínimo da carga para o qual se conseguiu a anulação completa da fuga foi de $N_t=0,420\text{kN}$, correspondendo-lhe o valor de $PV=1,324\text{MPa}\cdot\text{m/s}$. Os anéis foram ensaiados até à gripagem, de forma a determinar o valor máximo de carga para o qual a estanquicidade se mantém. O ensaio abortou para $N_t=0,950\text{kN}$, com $w=2000\text{rpm}$ e $P_L=2\text{bar}$, estabelecendo-se como limite máximo de PV o valor respeitante à etapa anterior ($N_t=0,900\text{kN}$) e correspondente a $PV=4,200\text{MPa}\cdot\text{m/s}$. Durante o decorrer dos ensaios, os valores do coeficiente de atrito (μ) mantiveram-se quase sempre extremamente baixos em estado estacionário, inferiores a 0,05. Um

valor mais elevado ($\mu=0,493$) registou-se na etapa inicial do primeiro ensaio, que viria a abortar (por gripagem dos anéis antes de se atingir a vedação plena) por problemas provavelmente relacionados com o acabamento e planeza dos anéis e deficiente lubrificação. Em algumas etapas não se registou qualquer tipo de esforço provocado pelo atrito, tendo sido a máquina incapaz de avaliar o respectivo coeficiente, por este se situar abaixo do menor valor por ela lido. As observações SEM das superfícies após serem testadas, mostram faces onde é possível ver a ocorrência de desgaste por abrasão, sem no entanto se terem verificado arrancamentos, delaminações, fracturas ou destruição da superfície. As superfícies apresentam-se polidas por acção do deslizamento, facto corroborado pelas medições da rugosidade que mostraram uma diminuição bastante significativa após os ensaios, especialmente em zonas que se apresentavam superpolidas. Na análise de SEM é também visível alguma porosidade que à superfície tem um efeito de retenção do fluido, propiciando a formação de um filme protector entre as duas superfícies, diminuindo o atrito e desgaste entre elas.

Apesar de os testes tribológicos não terem sido realizados em ambiente de trabalho real, os métodos e os aparelhos utilizados, permitiram uma simulação bastante aproximada, com um desempenho altamente satisfatório. O sistema vedante alumina sobre alumina mostrou ainda a sua capacidade de bom funcionamento vedante ao azeite, meio mais agressivo do que a água destilada.

Além do comportamento evidenciado pelos vedantes, existem características da alumina que a tornam uma alternativa com potencial aos vedantes mais tradicionais, como sejam resistência à corrosão e a inércia química (extremamente importantes, quando se trata de indústrias que trabalham com fluidos corrosivos ou passíveis de contaminação) e também a sua baixa densidade (comparada com os anéis mais difundidos no mercado, essencialmente os de WC), capaz de diminuir o binário de rotação e, conseqüentemente, reduzir o dispêndio de energia responsável pelo seu movimento.

Bibliografia

- ¹ Hart, LeRoy D., Alumina Chemicals : Science and Technology Handbook, The American Ceramic Society, Westerville, 1990
- ² Gitzen, Walter H., Alumina as a Ceramic Material, The American Ceramic Society, Wasterville, 1970
- ³ E. Dörre, H. Hüber, Alumina: Processing, Properties and Applications, Materials Research and Engineering, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg 1984
- ⁴ <http://www.webelements.com/>
- ⁵ <http://www.matweb.com/>
- ⁶ <http://www.aughinish.com/bayer.htm>
- ⁷ Patrick Orlans, “Caractérisation des Poudres d’Alumine à Usage Céramique“, Université de l’État a Mons. Faculté des Sciences, 1983.
- ⁸ N. J. Shaw, Densification and Coarsening During Solid State Sintering of Ceramics: A Review of the Models – I. Dendification, Powder Metallurgy International, Vol. 21, No 3, 1989
- ⁹ Tomandl, J. Rödel, Sintering of Ceramics, Ceramics Monographs-Handbook of Ceramics, Supplement to Interceram 33 (1984) [5]
- ¹⁰ Apontamentos da Disciplina de Cerâmicos, Mestrado Nacional em Engenharia de Materiais, 8ª Edição
- ¹¹ W. David Kingery, Introduction to Ceramics, 2nd Edition, John Wiley, New York, 1976
- ¹² Zeming He, Jan Ma, Densification and Grain Growth During Interface Reaction Controlled Sintering of Alumina Ceramics, Ceramics International 27 (2001) 261-264
- ¹³ Zeming He, Jan Ma, Constitutive Modeling of Alumina Sintering: Grain-size Effect on Dominant Densification Mechanism, Computational Materials Science 32 (2005) 196-202
- ¹⁴ K. A. Berry, M. P. Harmer, Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃, Journal of the American Ceramic Society, 69 [2] 143-149 (1986).

-
- ¹⁵ W.C. Johnson, R. L. Coble, A Test of the Second-Phase and Impurity-Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 61[3, 4] 110-114 (1978).
- ¹⁶ M. P. Harmer, E. W. Roberts, and R. J. Brook, Rapid Sintering of Pure and Doped α -Al₂O₃, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 78 [1] 22-25 (1979).
- ¹⁷ M. P. Harmer, Use of Solid Solution Additives in Ceramic Processing, 679-696, in *Advances in Ceramics*, Vol.10, Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics. Edited by W.D. Kingery, American Ceramic Society, Columbus, OH, 1984.
- ¹⁸ R. L. Coble, Sintering Alumina: Effect of Atmospheres, *Journal of the American Ceramic Society*, 45 (1962) 123-127.
- ¹⁹ Jahanmir, "Friction and Wear of Ceramics", Marcel Dekker, 1997
- ²⁰ K. Adachi, K. Kato, N. Chen, Wear map of ceramics, *Wear*, 203-204 (1997) 291-301
- ²¹ A. Ravikiran, Influence of Apparent Pressure on Wear Behavior of Self-Mated Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 [5] 1302-304 (2000)
- ²² A. Ravikiran, S. Jahanmir, Effect of Contact Pressure and Load on Wear of Alumina, *Wear*, 251 (2001) 980-984
- ²³ Bhushan, B., Gupta, B. K., "Handbook of Tribology: Materials Coatings, and Surface Treatments", Krieger, Malabar (FL), 1997
- ²⁴ H. S. Benabdallah, R. J. Boness, Tribological Behaviour and Acoustic Emissions of Alumina, Silicon Nitride and SAE52100 under Dry sliding, *Journal of Materials Science*, 34 (1999) 4995 – 5004
- ²⁵ Y. S. Zhou, M. Ohashi, K. Ikeuchi, Start Up and Steady State Friction of Alumina Against Alumina, *Wear*, 210 (1997) 112-119
- ²⁶ F. Xiong, R. R. Manory, The Effect of Test Parameters on Alumina Wear Under Low Contact Stress, *Wear*, 236 (1999) 240-245
- ²⁷ Haiyan Liu, Stephen M. Hsu, Modeling of Microfracture-Induced Wear and Wear Transition in Sliding of Polycrystalline Alumina Ceramics, *Wear* 195 (1996) 169-177.

-
- ²⁸ Yushu Wang and Stephen M. Hsu, The Effects of Operating Parameters and Environment on the Wear and Wear Transition of Alumina, *Wear* 195 (1996) 90–99.
- ²⁹ S. M. Hsu, M. C. Shen, Ceramic Wear Maps, *Wear*, 200 (1996) 154-175
- ³⁰ Yushu Wang, Stephen M. Hsu, Wear and Wear Transition Mechanisms of Ceramics, *Wear*, 195 (1996) 112-122
- ³¹ P. C. Twigg, F. L. Riley, Nanoindentation Investigation of Micro-fracture Wear Mechanisms in Polycrystalline Alumina, *Journal of Materials Science*, 37 (2002) 845-853
- ³² Dan A. Mazilu, A. L. Ritter, The Abrasive Wear of Alumina: Correlation with Electron Triboemission, *Wear*, 258 (2005) 384-1403
- ³³ W. M. Rainforth, The Wear Behavior of Oxide Ceramics-A Review, *Journal of Materials Science*, 39 (2004) 6705-6721
- ³⁴ T. E. Fischer, Z. Zhu, H. Kim, D.S. Shin, Genesis and Role of Wear Debris in Sliding Wear of Ceramics, *Wear* 245 (2000) 53–60.
- ³⁵ Junguo Xu, Koji Kato, Formation of Tribochemical Layer of Ceramics Sliding in Water and its Role for Low Friction, *Wear*, 245 (2000) 61-75
- ³⁶ Koshi Adachi, Koji Kato, Formation of Smooth Wear Surfaces on Alumina Ceramics by Embedding and Tribo-sintering of Fine Wear Particles, *Wear*, 245 (2000) 84-91
- ³⁷ Yushu Wang, Stephen M. Hsu, Wear and Wear Transition Modeling of Ceramics, *Wear* 195 (1996) 35-46
- ³⁸ Koshi Adachi, Koji Kato, Wear of Advanced Ceramics, *Wear*, 253 (2002) 1097-1104
- ³⁹ J. D. O. Barceinas-Sánchez, W. M. Rainforth, On the Role of Plastic Deformations During the Mild Wear of Alumina, *Acta Mater.* Vol. 46, No 18, pp. 6475-6483, 1998
- ⁴⁰ Shinya Sasaki, John B. Pethic, Effects of Surrounding Atmosphere on Micro-hardness and Tribological Properties of Sintered Alumina, *Wear*, 241 (2000) 204-208
- ⁴¹ S. Novak, M. Kalin, T. Kosmač, Chemical Aspects of Wear of Alumina Ceramics, *Wear*, 250 (2001) 318-321

-
- ⁴² S. Novak, M. Kalinb, The Effect of pH on the Wear of Water-Lubricated Alumina and Zirconia Ceramics, *Tribology Letters*, Vol. 17, No. 4, November 2004.
- ⁴³ Mitjan Kalin, Saša Novak, Jože Vižintin, Wear and Friction Behaviour of Alumina Ceramics in Aqueous Solutions With Different pH, *Wear* 254 (2003) 1141–1146
- ⁴⁴ H. Hockin et al, Influence of Grain Size on the Grinding Response of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 1307-1313.
- ⁴⁵ J.E. Hines Jr., et al, Grain Size and Porosity Effects on the Abrasive Wear of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 78 (1995) 881-891.
- ⁴⁶ C. P. Doğan, J. A. Hawk, Role of Composition and Microstructure in the Abrasive Wear of High-alumina Ceramics, *Wear*, 225-229 (1999) 1050-1058
- ⁴⁷ <http://www.tms.org/pubs/journals/JOM/9708/Aikin-9708.html>
- ⁴⁸ C. C. Anya, Wet Erosive Wear of Alumina and its Composites with SiC Nano-particles, *Ceramics International* **24** (1998) 533 542
- ⁴⁹ R. W. Davidge, P. C. Twigg & F. L. Riley, Effects of Silicon Carbide Nano-phase on the Wet Erosive Wear of Polycrystalline Alumina, *Journal of the European Ceramic Society* 16(7) (1996) 799-802
- ⁵⁰ A. Wootton, M. Miranda-Martinez, Wet Erosive Wear Behaviour of Fine-grain Zircon Ceramic R. W. Davidge & F. L. Riley, *Journal of the European Ceramic Society* 16 (1996) 483-491
- ⁵¹ R.W. Davidge, F.L. Riley, Grain-size dependence of the wear of alumina, *Wear* 186-187 (1995) 45-49
- ⁵² Mircea Terheci, Grain Boundary and Testing Procedure: a New Approach to the Tribology of Alumina Materials, *Wear*, 211 (1997) 289-301
- ⁵³ <http://www.plint-tribology.fsnet.co.uk/>
- ⁵⁴ Fast Firing of Alumina, D. E. Garcia, J. Seidel, R. Janssen & N. Claussen *Journal of the European Ceramic Society* **15** (1995) 935-938
- ⁵⁵ ASM Handbook, Friction, Lubrication, and Wear Technology, Volume 18
- ⁵⁶ J.C.O. Santos, I.M.G. Santos, A.G. Souza, Effect of Heating and Cooling on Rheological Parameters of Edible Vegetable Oils, *Journal of Food Engineering* 67 (2005) 401–405